

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров, (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 127, № 3

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

Стр.

|   |     |
|---|-----|
| А. И. Вольперт. О первой краевой задаче для эллиптических систем дифференциальных уравнений . . . . .                                       | 487 |
| И. М. Гельфанд и И. И. Пятецкий-Шапиро. Об одной теореме Пуанкаре . . . . .   | 490 |
| П. А. Гольберг. Холловские $\theta$ -базы конечных групп . . . . .  | 494 |
| А. А. Дезин. Об одной специальной системе уравнений . . . . .   | 497 |
| Р. Денчев. О задаче Дирихле для волнового уравнения . . . . .   | 501 |
| В. К. Дзядык. Обратные теоремы приближения функций в областях с угловыми особенностями . . . . .  | 505 |
| С. В. Иорданский. О решении задачи Коши для кинетического уравнения электронной плазмы . . . . .  | 509 |
| П. П. Коровкин. О наилучшем приближении функций класса $Z_2$ некоторыми линейными операторами . . . . .                                     | 513 |
| Л. М. Лихтарников и В. П. Мякишев. Решение одного класса интегро-дифференциальных уравнений с частными производными методом Фурье . . . . . | 516 |
| Л. И. Розоноэр. О достаточных условиях оптимальности . . . . .  | 520 |
| В. Н. Судаков. Линейные множества с квазиинвариантной мерой . . . . .   | 524 |
| С. В. Успенский. Об одной вариационной задаче Гильберта . . . . .   | 526 |
| Д. К. Фаддеев и А. И. Скопин. К доказательству одной теоремы Кавада . . . . .   | 529 |

#### ФИЗИКА

|   |     |
|---|-----|
| В. Н. Дмитриев, Л. В. Драпчинский, К. А. Петржак и Ю. Ф. Романов. Энергетическое распределение осколков тройного деления ядер урана под действием нейтронов . . . . . | 531 |
| Е. А. Жураковский и Э. Е. Вайнштейн. Рентгеновские $K$ -спектры поглощения ванадия в некоторых гидридах, карбидах, нитридах и боридах . . . . .                       | 534 |
| Б. В. Медведев и М. К. Поливанов. Спектральное условие как способ перенормировки . . . . .  | 537 |
| Ф. С. Файзуллов, Н. Н. Соболев и Е. М. Кудрявцев. Температура азота и воздуха за ударной волной . . . . .   | 541 |

- Д. М. Гробман и Ю. И. Смирнов. Экономичное распределение нагрузок суточного графика для электростанций смешанной энергосистемы . . . . . 545

## ХИМИЯ

- Е. К. Акопов и А. Г. Бергман. Комплексообразование и фазовые превращения в четверной взаимной системе из хлоридов и сульфатов лития, натрия и калия . . . . . 549
- С. Н. Ананченко и И. В. Торгов. Новый путь синтеза стероидных соединений. Синтез *D*-гомоэквиленина и *D*-гомоизоэквиленина . . . . . 553
- А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский и Ю. И. Петров. Конфигурационные соотношения при стереоспецифическом катализе . . . . . 557
- М. П. Козина и С. М. Скуратов. Энтальпии полимеризации *N*-замещенных лактамов . . . . . 561
- М. Г. Линькова, Н. Д. Патрина и И. Л. Кнунянц. Новый метод получения пропиотиолактонов . . . . . 564
- М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, В. А. Оводова и Б. А. Казанский. Каталитическая изомеризация углеводов ряда циклобутана . . . . . 567
- Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов. Диалкилтиоборные кислоты и борциандиалкилы . . . . . 571
- А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Петрова и А. Б. Терентьев. Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с меркаптанами . . . . . 575
- А. В. Николаев, С. М. Шубина и Н. М. Сеницын. Экстракция азотной кислоты производными бутилфосфиновых кислот . . . . . 578
- Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова и В. С. Этлис. Некоторые химические свойства фенилтитантризопропилата и его каталитическая способность при полимеризации олефинов . . . . . 581
- И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер и Е. А. Ионова. Ниобиевый аналог фосфорнитрилхлорида . . . . . 584
- В. Т. Чернобай и Д. Г. Колесников. Олиторин — новый сердечный гликозид джута длинноплодного (*Corchorus olitorius* L.) . . . . . 586

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- А. Г. Аникин, Я. И. Герасимов и И. В. Гордеев. Поглощение ультравысокочастотных колебаний в водных и спиртовых растворах солей  $RbCl$  и  $CsCl$  . . . . . 589
- Г. К. Боресков. Влияние смещения уровня химического потенциала электронов на активность катализаторов-полупроводников . . . . . 591
- Ин Шен-кан, А. Н. Праведников и С. С. Медведев. Механизм защитного действия бензольных колец при радиоллизе полистирола . . . . . 595
- Б. П. Никольский, А. И. Парфёков и М. М. Шульц. Электродные свойства, электропроводность и химическая устойчивость стекол системы  $Li_2O - La_2O_3 - SiO_2$  . . . . . 599
- А. С. Предводителев. К теории адсорбционной волны. Зависимость истощения слоя катализатора от скорости движения газа и от толщины слоя . . . . . 602
- Е. М. Савицкая, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс и Т. С. Колыгина. О превращении тетрациклина, сорбированного сульфокатионитом, в ангидротетрациклин . . . . . 606
- Н. Н. Сирота и Ю. И. Пашинцев. Динамические смещения атомов и коэффициенты линейного расширения арсенидов алюминия, галлия и индия . . . . . 609
- С. С. Уразовский и З. М. Каневская. Об электропроводности различных модификаций монохлоруксусной кислоты на неводных растворах . . . . . 612
- М. Ш. Ягфаров. Новый метод определения термических характеристик и тепловых эффектов на основе термографии . . . . . 615

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- И. Н. Плаксин, В. Н. Смирнов и Л. П. Старчик. Количественный контроль продуктов обогащения бериллиевых и флюоритовых руд бомбардировкой  $\alpha$ -лучами . . . . . 618

## ГЕОЛОГИЯ

- А. В. Александров. Новые данные об угленосности восточной части Тунгусского бассейна . . . . . 620
- А. И. Анатольева и А. Д. Шелковников. О среднекембрийских красноцветных отложениях юго-западного склона Восточного Саяна . . . . . 624
- М. М. Веселовская. Новые данные о вторичных полевых шпатах в верхнепротерозойских осадочных породах . . . . . 627
- М. Н. Грамм. О красноцветных олигоценых отложениях Кызылкумов . . . . . 630
- В. И. Дронов, С. С. Карапетов и Э. Я. Левен. О возрасте углей на Восточном Памире . . . . . 634



|   |     |
|---|-----|
| Н. Н. Карлов. О некоторых морфологических, скульптурных и петрографических особенностях ограненных ледниковых валунов . . . . . | 637 |
| З. В. Кошелкина. Новые данные по стратиграфии юрских отложений, развитых в бассейнах рр. Молодо и Сюнгююдэ . . . . .            | 641 |
| Ю. С. Маймин. Стратиграфия девона Уйменской впадины . . . . .   | 645 |
| И. А. Марушкин. Новая находка отложений ордовика в Алайском хребте . . . . .  | 649 |
| В. У. Петраков. Новые данные по стратиграфии кембро-ордовикских отложений бассейна р. Курейки . . . . .                         | 651 |
| Э. И. Равский. К стратиграфии третичных отложений юга Сибирской платформы . . . . .   | 655 |
| Е. А. Рейтлингер. Фораминиферы пограничных слоев девона и карбона западной части Центрального Казахстана . . . . .              | 659 |
| П. В. Федоров. О чаудинских отложениях в районе мыса Идукопас . . . . .   | 663 |
| Б. М. Штемпель. Этапы развития меловой флоры Южного Приморья . . . . .  | 665 |

## ПОЧВОВЕДЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| М. П. Лысенко и О. С. Серышков. Некоторые новые данные о составе и свойствах погребенных почв в лесовых породах юга Украины . . . . . | 669 |
|---|-----|

## ОКЕАНОЛОГИЯ

|  |     |
|--|-----|
| С. В. Бруевич и О. В. Шишкина. О палеогидрологии Черного моря в позднечетвертичное время . . . . . | 673 |
| К. Н. Несис. Распределение бореальных донных животных у берегов Западного Шпицбергена . . . . .    | 677 |

## ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

|   |     |
|---|-----|
| М. Ф. Нейбург. Палеоботаническое обоснование триасовых угленосных отложений Печорского бассейна . . . . . | 681 |
|---|-----|

## ГИСТОЛОГИЯ

|   |     |
|---|-----|
| Т. М. Яковлева. Щелочная фосфатаза макрофагов, развивающихся из лимфоцитов крови лошади <i>in vitro</i> . . . . . | 685 |
|---|-----|

## ГЕНЕТИКА

|  |     |
|--|-----|
| Е. И. Устинова. К изучению мужской стерильности у кукурузы . . . . . | 689 |
|--|-----|

## МИКРОБИОЛОГИЯ

|   |     |
|---|-----|
| Л. Г. Азова. О маслянокислом брожении на среде с лактатом . . . . . | 693 |
|---|-----|

## БИОХИМИЯ

|  |     |
|--|-----|
| С. Д. Балаховский и И. В. Кузнецова. К вопросу о физиологическом действии $\beta$ -иона. Воздействие $\beta$ -иона на адреналиновую гипергликемию . . . . .            | 696 |
| Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский и Г. Т. Рихирева. Образование и превращение протохлорофилла в зеленых листьях растений . . . . .                                       | 699 |
| А. В. Палладин, Я. В. Белик и Л. С. Крачко. Внедрение метионина $S^{35}$ в белки различных структурных элементов клеток полушарий головного мозга и мозжечка . . . . . | 702 |

## ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

|  |     |
|--|-----|
| И. В. Карманова. О значении конкуренции корней в семенном возобновлении травянистых сообществ таежной зоны . . . . . | 706 |
| А. Н. Пономарев. Об экологической изоляции <i>Festuca sulcata</i> Hack. и <i>Festuca pseudovina</i> Hack. . . . .    | 710 |

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

|   |     |
|---|-----|
| Л. В. Полежаев. Восстановление регенерационной способности конечностей у аксолотлей после облучения рентгеновскими лучами . . . . . | 713 |
|---|-----|

## ФИЗИОЛОГИЯ

|   |     |
|---|-----|
| У. Г. Гасанов. О некоторых различиях раздражительного процесса в коре при пищевых и оборонительных условных рефлексах . . . . .   | 717 |
| Х. С. Коштойяц и Н. Н. Кокина. О влиянии бета-аланина и гамма-аминомасляной кислоты на периодическую электрическую активность безнервных организмов (инфузорий) . . . . . | 721 |
| Б. Н. Манухин. Влияние мочевины на адреналиновый эффект сердца и сосудов . . . . .  | 724 |
|   | 483 |

# CONTENTS

## MATHEMATICS

Pages

|   |     |
|---|-----|
| A. I. Vol'pert. On the first boundary value problem for elliptic systems of differential equations . . . . .                                    | 487 |
| I. M. Gel'fand and I. I. Piatetskii-Shapiro. On a Poincaré theorem . . . . .  | 490 |
| P. A. Gol'berg. Hall's $\theta$ -bases of finite groups . . . . .   | 494 |
| A. A. Dezin. On a special system of equations . . . . .   | 497 |
| R. Denchev. On Dirichlet's problem for the wave equation . . . . .  | 501 |
| V. K. Dziadyk. Inverse theorems on the approximation of functions in regions with angular singularities . . . . .                               | 505 |
| S. V. Iordanskii. A solution to Cauchy problem for the kinetic equation of electron plasma . . . . .  | 509 |
| P. P. Korovkin. On the best approximation of $Z_2$ functions by some linear operators . . . . .   | 513 |
| L. M. Likhtarnikov and V. P. Miakishev. The solution of a certain class of partial integro-differential equations by Fourier's method . . . . . | 516 |
| L. I. Rozoner. On conditions sufficient for optimum . . . . .   | 520 |
| V. N. Sudakov. Linear sets with quasi-invariant measure . . . . .   | 524 |
| S. V. Uspenskii. On a Hilbert's variation problem . . . . .   | 526 |
| D. K. Fadeev and A. I. Skopin. On the proof of a Cavada's theorem . . . . .   | 529 |

## PHYSICS

|  |     |
|--|-----|
| V. N. Dmitriev, L. V. Drapchinskii, K. A. Petrzhak and Iu. F. Romanov. Energy distribution of fragments from a triple fission of uranium nuclei under the action of neutrons . . . . . | 531 |
| E. A. Zhurakovskii and E. E. Vainstein. X-ray absorption $K$ spectra of vanadium in some hydrides, carbides, nitrides and borides . . . . .  | 534 |
| B. V. Medvedev and M. K. Polivanov. Spectrality condition as a tool of renormalization . . . . .   | 537 |
| F. S. Faizullov, N. N. Sobolev and E. M. Kudriavtsev. The temperature of nitrogen and air behind a shock wave. . . . .   | 541 |

## ENERGETICS

|   |     |
|---|-----|
| D. M. Grobman and Iu. I. Smirnov. Economic diurnal distribution of load for electric stations of a mixed power system . . . . . | 545 |
|---|-----|

## CHEMISTRY

|  |     |
|--|-----|
| E. K. Akopov and A. G. Bergman. Complex formation and phase transformations in a quaternary reciprocal system of chlorides and sulphates of lithium sodium and potassium . . . . . | 549 |
| S. N. Ananchenko and I. V. Torgov. A new way of synthesizing steroid compounds. The synthesis of <i>D</i> -homoequilenin and <i>D</i> -homoisoequilenin . . . . .                  | 553 |
| A. A. Balandin, E. I. Klabunovskii and Iu. I. Petrov. Configuration relations in stereospecific catalysis . . . . .  | 557 |
| M. P. Kozina and S. M. Skuratov. The polymerization enthalpy of <i>N</i> -substituted lactams . . . . .  | 561 |
| M. G. Lin'kova, N. D. Patrina and I. L. Knunians. A new method of producing propiothiolactones . . . . .   | 564 |
| M. Iu. Lukina, L. A. Nakhapetian, V. A. Ovodova and B. A. Kasanski. Catalytic isomerization of hydrocarbons in the cyclobutane series . . . . .                                    | 567 |
| B. M. Mikhailov and Iu. N. Bubnov. Dialkylthioboric acids and borocycandialkyls . . . . .  | 571 |
| A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina, R. G. Petrova and A. B. Terentiev. Reaction between 1,1,1-trichloropropene and mercaptans . . . . .  | 575 |
| A. V. Nikolaev, S. M. Shubina and N. M. Sinitsyn. Extraction of nitric acid by derivatives of butylphosphinic acids . . . . .  | 578 |
| G. A. Razuvaev, L. M. Bobinova and V. S. Etlis. Some chemical properties of phenyltitantriisopropylate and its catalytic power in the polymerization of olefines . . . . .         | 581 |
| I. V. Tananaev, G. B. Seifer and E. A. Ionova. The niobium analogue of phosphorus nitril chloride . . . . .  | 584 |
| V. T. Chernobai and D. G. Kolesnikov. Olitorin, a new cardiant glycoside of <i>Corchorus olitorius</i> L. . . . .  | 586 |

## PHYSICAL CHEMISTRY

|   |     |
|---|-----|
| A. G. Anikin, J. I. Gerasimov and I. V. Gordeev. Absorption of ultra-high frequencies in aqueous and alcohol solutions of RbCl and CsCl . . . . . | 589 |
| G. K. Boreskov. The effect of a displacement of the chemical potential level of electrons upon the activity of semiconductor catalysts . . . . .  | 591 |



|  | <i>Pages</i> |
|--|--------------|
| In Shen-kan, A. N. Pravednikov and S. S. Medvedev. The mechanism underlying the protective action of benzene rings in polyesterene radiolysis  | 595          |
| B. P. Nikol'skii, A. I. Parfenov and M. M. Schulz. Electrode properties, conductivity and chemical stability of $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glasses | 599          |
| A. S. Predvoditelev. On the theory of the adsorption wave. The exhaustion of a catalyst layer as a function of the rate of gas motion and the thickness of the layer                 | 602          |
| E. M. Savitskaia, L. F. Iakhontov, B. P. Bruns and T. S. Kolygina. Conversion of tetracycline sorbed by sulphocationite to anhydrotetracycline                                       | 606          |
| N. N. Sirota and Iu. I. Pashintsev. Dynamic displacements of atoms as related to linear expansion coefficients in aluminium, gallium and indium arsenides                            | 609          |
| S. S. Urazovskii and Z. M. Kanevskaia. Electric conductivity of various modifications of monochloroacetic acid in non-aqueous solutions  | 612          |
| M. Sh. Iagfarov. A new method for the determination of thermal characteristics and heat effects on the basis of thermography   | 615          |

## CHEMICAL TECHNOLOGY

|   |     |
|---|-----|
| I. N. Plaksin, V. N. Smirnov and L. P. Starchik. Quantitative control of the products obtained in dressing beryllium and fluorite ores by $\alpha$ -bombardment | 618 |
|---|-----|

## GEOLOGY

|  |     |
|--|-----|
| A. V. Alexandrov. Recent data on the coal-bearing capacity of the eastern part of the Tungus coal field                                    | 620 |
| A. I. Anatolieva and A. D. Shelkovnikov. On the middle cambrian old-red deposits of the south-western slope of East Sayan                  | 624 |
| M. M. Veselovskaia. Recent data on secondary feldspars in upper proterozoic sedimentary rocks  | 627 |
| M. N. Gramm. On the old-red oligocene deposits of the Kyzylkums  | 630 |
| V. I. Dronov, S. S. Karapetov and E. J. Leven. On the age of coals in the East Pamirs  | 634 |
| N. N. Carlov. On certain morphological, sculptural and petrographic features of faceted glacial boulders                                   | 637 |
| Z. V. Koshelkina. Recent data on the stratigraphic conditions in the jurassic deposits developed in the basin of Molodo and Sungudé rivers | 641 |
| Iu. S. Maymin. Stratigraphic conditions prevailing in the devonian of the Uymen depression   | 645 |
| I. A. Marushkin. A recent found of ordovician deposits in the Alay mountain range  | 649 |
| V. U. Petrakov. Recent data on the stratigraphy of cambrian-ordovician deposits of the Kureyka river basin                                 | 651 |
| E. I. Ravskii. On the stratigraphy of tertiary deposits of the south of Siberian platform  | 655 |
| E. A. Reitlinger. The foraminifera of the border strata of the devonian and carboniferous in the western part of Central Kazakhstan        | 659 |
| P. V. Fedorov. On the chudinsk deposits in the region of cape Idukopas   |     |
| B. M. Stempel. The development stages of the cretaceous flora of South Primorye  | 665 |

## SOIL SCIENCE

|   |     |
|---|-----|
| M. P. Lysenko and O. S. Seryshkov. Some new data on the composition and properties of buried soils in the loess rocks of south Ukrain | 669 |
|---|-----|

## OCEANOLOGY

|   |     |
|---|-----|
| S. V. Bruevich and O. V. Shishkina. On the paleohydrology of the Black Sea during the late quaternary | 673 |
| K. N. Nesis. The distribution of organisms along the West Spitsbergen coast                           | 677 |

## PALEONTOLOGY

|  |     |
|--|-----|
| M. F. Neuburg. Triassic coal-bearing deposits of the Pechora basin, based on Paleobotanical evidence | 681 |
|--|-----|

## HISTOLOGY

|  |     |
|--|-----|
| T. M. Iakovleva. The alkaline phosphatase of macrophages developing from lymphocytes of horse blood in vitro | 685 |
|--|-----|

## GENETICS

|  |     |
|--|-----|
| E. I. Ustinova. On the investigation of male sterility in <i>Zea mays</i> L. | 689 |
|  | 485 |

- L. G. Azova. Butyric fermentation on a lactate containing medium . . . . . 693

## BIOCHEMISTRY

- S. D. Balakhovskii and I. V. Kuznetsova. On the problem as to the physiological effect of  $\beta$ -ionon. The effect of  $\beta$ -ionon on adrenalinic hyperglycemia . . . . . 696
- F. F. Litvin, A. A. Krasnovskii and G. T. Rikhireva. Formation and transformation of chlorophyll in green leaves . . . . . 699
- A. V. Palladin, J. V. Belik and L. S. Krachko. The incorporation of  $S^{35}$  methionine into the proteins of different cell elements of the brain hemispheres and the cerebellum . . . . . 702

## PLANT ECOLOGY

- I. V. Karmanova. The role of root competition in seed-restocking of gramineous associations of the taiga zone . . . . . 706
- A. N. Ponomarev. On biological isolation between *Festuca sulcata* Hack. and *Festuca pseudovina* Hack. . . . . 710

## EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

- L. V. Polezhaev. Regeneration capacity of extremities restored in axolotls subsequently to their exposure to X-rays . . . . . 713

## PHYSIOLOGY

- U. G. Gasanov. On certain differences in the irritation process taking place in the cortex in the case conditioned reflexes of food and defense . . . . . 717
- Kh. S. Koshtoiants and N. N. Kokina. On the effect of  $\beta$ -alanine and  $\gamma$ -aminobutyric acid on the periodic electrical activity of nerveless organisms (infusoria) . . . . . 721
- B. N. Manukhin. The influence of urea on the adrenalinic effect in heart and vessels . . . . . 724



А. И. ВОЛЬПЕРТ

# О ПЕРВОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧЕ ДЛЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 8 IV 1959)

В настоящей работе получена формула для вычисления индекса первой краевой задачи в случае двух независимых переменных.

1. Пусть  $D$  — конечная односвязная область, ограниченная  $n$ -кратно гладкой кривой  $\Gamma$ . Первая краевая задача рассматривается в следующей формулировке: найти решение  $u$  эллиптической системы уравнений

$$\sum_{0 \leq k+l \leq n} A_{kl}(z) \frac{\partial^{k+l} u}{\partial x^k \partial y^l} = f(z) \quad (z = (x, y)), \quad (1)$$

удовлетворяющее граничным условиям

$$\left. \frac{\partial^k u}{\partial y^k} \right|_{\Gamma} = 0 \quad (k = 0, 1, \dots, m). \quad (2)$$

Здесь  $A_{kl}(z)$  — квадратные матрицы порядка  $p$ , имеющие в  $D + \Gamma$  непрерывные в смысле Гельдера производные порядка  $k + l$ ;  $f$  — заданный,  $u$  — искомый функциональный столбцы высоты  $p$ ;  $\partial / \partial y$  обозначает дифференцирование по нормали к  $\Gamma$ ;  $n$  — четное число;  $m = \frac{1}{2}n - 1$ . Решение  $u$  указанной задачи ищется в классе функций, имеющих  $n$ -е непрерывные производные в  $D$  и  $(n - 1)$ -е непрерывные производные в  $D + \Gamma$ . Решение сопряженной задачи ищется в том же классе функций. Предполагается выполненным условие Я. Б. Лопатинского <sup>(1)</sup> приводимости первой краевой задачи к регулярным интегральным уравнениям:

$$\det \int_{-\infty}^{\infty} Q'(\lambda) X^{-1}(z, \lambda) Q(\lambda) d\lambda \neq 0 \quad (3)$$

при всех  $z \in \Gamma$ . Здесь  $X(z, \lambda) = \sum_{k+l=n} A_{kl}(z) \lambda^l$ ;  $Q(\lambda) = (E, E\lambda, \dots, E\lambda^m)$ ,

где  $E$  — единичная матрица порядка  $p$ ; ' обозначает транспонирование. Это условие гарантирует конечность числа линейно независимых решений однородной первой краевой задачи и однородной сопряженной задачи, а также нормальную разрешимость рассматриваемой задачи. Для систем А. В. Бицадзе <sup>(2)</sup>, для которых однородная задача имеет бесконечное число линейно независимых решений, определитель (3) равен нулю, что проверяется непосредственно. Если система (1) является сильно эллиптической <sup>(3)</sup> даже только в точках границы, то, как показано в <sup>(1)</sup>, условие (3) выполняется.

2. Пусть в области  $D + \Gamma$  задана непрерывная матрица  $A(z)$  размеров  $\alpha \times \beta$ , имеющая постоянный ранг  $r$  во всех точках  $z \in D + \Gamma$ . Пусть, далее, на  $\Gamma$  задана непрерывная матрица  $B(z)$  размеров  $r \times \alpha$  такая, что ранг произведения  $B(z)A(z)$  равен  $r$  во всех точках  $z \in \Gamma$ . Тогда определяется величина  $\text{ind } A_B$ , которая вычисляется следующим образом.

Производится триангуляция  $(K)$  области  $D + \Gamma$  так, чтобы для каждого треугольника из  $K$  существовал минор порядка  $r$  матрицы  $A$ , отличный от нуля во всех точках этого треугольника. Пусть  $C(z)$  — произвольная матрица размеров  $r \times \alpha$ , заданная на одномерном остове комплекса  $K$  и непрерывная на каждом одномерном симплексе (в вершинах комплекса  $K$  матрица  $C$  может быть определена неоднозначно). Предполагается, что ранг произведения  $C(z)A(z)$  равен  $r$  во всех точках одномерного остова комплекса  $K$  и что  $C(z) = B(z)$  ( $z \in \Gamma$ ). Фактическое построение матрицы  $C(z)$  на каждом внутреннем ребре ( $\tau$ ) из  $K$  может производиться, например, так. Пусть  $i_1, \dots, i_r$  — номера строк матрицы  $A(z)$ , содержащих минор порядка  $r$ , отличный от нуля при всех  $z \in \tau$ . Тогда полагаем  $C(z)$  ( $z \in \tau$ ) равной матрице, составленной из строк единичной матрицы порядка  $\alpha$  с номерами  $i_1, \dots, i_r$ .

На ориентированных треугольниках  $T$  из  $K$  определяется величина

$$J_C(T) = \frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^3 [\arg \det (C\hat{A})]_{\tau_j},$$

где  $\hat{A}$  — матрица размеров  $\alpha \times r$ , столбцами которой являются столбцы матрицы  $A$ , содержащие минор порядка  $r$  этой матрицы, отличный от нуля во всех точках  $T$ ;  $\tau_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) — когерентно ориентированные стороны треугольника  $T$ ;  $[\ ]_{\tau_j}$  обозначает приращение непрерывной функции, стоящей в скобках, при обходе  $\tau_j$  в направлении, определяемом ее ориентацией. Величина  $J_C(T)$  не зависит от возможного произвола в выборе матрицы  $\hat{A}$ . Пусть  $T_k$  ( $k = 1, \dots, \alpha_2$ ) — все ориентированные треугольники комплекса  $K$ . Тогда полагаем

$$\text{ind } A_B = \sum_{k=1}^{\alpha_2} J_C(T_k).$$

Величина  $\text{ind } A_B$  является целым числом. Она не зависит от произвола в выборе матрицы  $C$  и триангуляции  $K$  и определяется, следовательно, однозначно матрицами  $A$  и  $B$ . В указанной конструкции под  $D$  можно понимать и произвольную ориентируемую поверхность с краем.

3. Обозначим

$$A(z) = \int_{\gamma} P'(\lambda) X^{-1}(z, \lambda) P(\lambda) d\lambda, \quad (4)$$

где  $P(\lambda) = (E, E\lambda, \dots, E\lambda^{n-1})$ ;  $\gamma$  — произвольный контур в полуплоскости  $\text{Im } \lambda \geq 0$ , охватывающий все корни полинома  $\det X(z, \lambda)$ , лежащие в этой полуплоскости. Доказано, что ранг матрицы  $A(z)$  равен  $z = pn/2$  во всех точках  $z \in D + \Gamma$ .

Теорема. Индекс ( $\kappa = k - k^*$ ) задачи (1), (2) вычисляется по формуле

$$\kappa = -2 \text{ind } A_B. \quad (5)$$

Здесь  $A$  — матрица, заданная равенством (4);  $B = (E, 0)$ , где  $E$  — единичная,  $0$  — нулевая (квадратная) матрица порядка  $r$ ;  $k$  и  $k^*$  — числа линейно независимых решений однородной задачи (1), (2) (при  $f = 0$ ) и однородной сопряженной с ней задачи.

Следствие 1. Пусть матрица  $A(z)$  имеет единый для всей области  $D + \Gamma$  ранговый минор. Тогда

$$\kappa = -\frac{1}{\pi} [\arg \det (B\hat{A})]_{\Gamma},$$



где  $\hat{A}$  — матрица размеров  $pn \times r$ , составленная из столбцов матрицы  $A(z)$ , содержащих указанный минор.

Следствие 2. Если условие (3) выполнено при всех  $z \in D + \Gamma$ , то  $\kappa = 0$ .

Формула (5) является обобщением на системы высшего порядка формул, полученных в (4) для индекса задачи Дирихле (при  $n = 2$ ).

Львовский лесотехнический  
институт

Поступило  
24 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Я. Б. Лопатинский, Укр. матем. журн., 5, № 2, 123 (1953). <sup>2</sup> А. В. Бицадзе, Усп. матем. наук, 3, № 6, 28 (1948). <sup>3</sup> М. И. Вишик, Матем. сборн., 29, № 3, 615 (1951). <sup>4</sup> А. И. Вольперт, Докл. АН УССР, № 10, 1042 (1958).

Член-корреспондент АН СССР И. М. ГЕЛЬФАНД и И. И. ПЯТЕЦКИЙ-ШАПИРО

# ОБ ОДНОЙ ТЕОРЕМЕ ПУАНКАРЕ

А. Пуанкаре доказал следующую теорему. Обозначим через  $g$  взаимно-однозначное непрерывное отображение единичной окружности на себя. Запишем его в виде  $g(\varphi) = \varphi + F(\varphi)$ , где  $F(\varphi)$  — непрерывная периодическая функция от  $\varphi$ ,  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ . Тогда существует и не зависит от  $\varphi$  предел

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{F(\varphi) + F(g(\varphi)) + \dots + F(g^{n-1}(\varphi))}{n} = 2\pi\mu.$$

Этот предел называется «средним числом вращений».

Эта теорема была обнаружена Пуанкаре в связи с изучением дифференциальных уравнений на торе. А именно, обозначим через  $C$  меридиан тора. Кривая, выходящая из произвольной точки окружности  $C$ , пересекает эту окружность в первый раз в некоторой другой точке. Таким образом, с каждой динамической системой на торе можно связать некоторое непрерывное взаимно-однозначное отображение окружности на себя. Определенное нами выше число  $\mu$  показывает, что в среднем одном обороте по широте соответствует  $\mu$  оборотов по долготе.

В настоящей заметке дано обобщение теоремы Пуанкаре на динамические системы на произвольных гладких компактных многообразиях.

Пусть  $M$  — компактное дифференцируемое многообразие, на котором задана динамическая система, т. е. однопараметрическая группа  $x \rightarrow x_t$  с инвариантной мерой  $\mu$ . С данной динамической системой можно связать некоторое векторное поле, называемое полем направлений  $l(x) = dx_t/dt$ .

Для удобства формулировки условия на векторное поле  $l(x)$  мы будем предполагать, что многообразие  $M$  снабжено римановой метрикой. Это не ограничивает общности, так как во всякое дифференцируемое многообразие можно ввести риманову метрику.

Мы будем предполагать, что выполнены следующие условия.

1) Поле направлений суммируемо, т. е. для почти всех точек  $x \in M$  существует вектор  $l(x)$  и

$$\int_M |l(x)| d\mu < \infty; \quad (1)$$

$|l(x)|$  — длина вектора в смысле заданной в  $M$  римановой метрики.

2) Динамическая система эргодична, т. е. мера всякого инвариантного множества равна нулю или единице.

Определим аналог «средних чисел вращений Пуанкаре». Обозначим через  $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_r$  базис группы целочисленных гомологий многообразия  $M$ . Пусть  $x$  — произвольная точка  $M$ ; предположим, что траектория, выходящая из точки  $x$ , бесконечное число раз возвращается в некоторую раз навсегда фиксированную односвязную окрестность  $U$  точки  $x$ .



Для такой траектории мы можем определить аналог «средних чисел вращений» следующим образом. Пусть  $t_1 < t_2 < \dots (t_k \rightarrow \infty)$  — последовательность значений параметра  $t$ , при которых точка  $x_t$  принадлежит окрестности  $U$  точки  $x$ . Соединим точки  $x$  и  $x_{t_k}$  произвольным путем, лежащим целиком в  $U$ . Ясно, что класс гомологий полученного замкнутого цикла  $\gamma(t_k)$  не зависит от выбора соединяющего пути при условии, что этот путь целиком принадлежит  $U$ .

Разложим цикл  $\gamma(t_k)$  по базису группы целочисленных циклов

$$\gamma(t_k) = m_1(t_k) \gamma_1 + \dots + m_p(t_k) \gamma_p.$$

Средней частотой вращения относительно цикла  $\gamma_i$  мы будем называть предел (если он существует)

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{m_i(t_k)}{t_k} = \lambda_i. \quad (2)$$

Докажем, что предел (2) существует и равен одному и тому же числу для почти всех траекторий.

Обозначим через  $\omega_i = \sum a_{ik} dx^k$  такую одномерную замкнутую дифференциальную форму, что

$$\int_{\gamma_i} \omega_i = 1, \quad \int_{\gamma_j} \omega_i = 0 \quad (i \neq j).$$

Существование такой формы обеспечивается теоремой де Рама. Имеем

$$m_i(t_k) = \int_x^{x(t_k)} \omega_i + O(1),$$

где интегрирование идет по траектории  $x_t$ ,  $0 \leq t \leq t_k$ .

Для доказательства существования предела (2) введем вспомогательную функцию

$$\varphi_i(x) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} \int_x^{x_t} \omega_i. \quad (3)$$

Ввиду условия (1)  $\varphi_i(x)$  суммируема.

Согласно эргодической теореме Биркгофа для почти всех точек  $x \in M$  существует предел

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_x^{x_t} \omega_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \varphi_i(x_t) dt = \int_M \varphi_i(x) d\mu. \quad (4)$$

Отсюда видно, что существуют пределы (2).

Таким образом, доказана следующая теорема:

**Теорема.** Пусть  $\gamma_1, \dots, \gamma_p$  — базис целочисленных гомологий компактного многообразия  $M$ , на котором задана эргодическая динамическая система.

Для почти всех траекторий существуют средние частоты вращения  $\lambda_i$  ( $i = 1, \dots, p$ ), которые вычисляются по формуле (4).

Числа  $\lambda_i$  — инварианты с точностью до целочисленной унимодулярной подстановки при дифференцируемых гомеоморфных преобразованиях  $M$  на себя.

Приведем некоторые примеры.

1.  $M$  —  $n$ -мерный тор. Рассмотрим динамическую систему на  $M$ , заданную дифференциальными уравнениями:  $dx_i/dt = \alpha_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ . Будем предполагать, что тор получается отождествлением противоположных сторон гиперкуба  $0 \leq x_i \leq 1$ ,  $i = 1, \dots, n$ . Базис одномерных циклов выберем следующим образом:  $\gamma_k$  — окружность:  $0 \leq x_k \leq 1$ ,  $0 \leq k \leq n$ . Легко проверить, что  $\lambda_i = \alpha_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ).

2. Пусть  $G$  — группа вещественных матриц второго порядка;  $\Gamma$  — дискретная подгруппа группы  $G$ , не содержащая элементов конечного порядка, причем фактор-пространство  $M = G/\Gamma$  компактно. Как известно,  $M$  — однородное пространство, в котором действует группа  $G$ . Условимся преобразования группы  $G$  в  $M$  записывать следующим образом:  $x \rightarrow xg$ . С любой однопараметрической подгруппой группы  $G$  связана динамическая система на  $M$ :  $x_t = xg(t)$ . Эта динамическая система в таком виде изучалась впервые в работе И. М. Гельфанда и С. В. Фомина <sup>(2)</sup>.  $M$  можно рассматривать (см. <sup>(2)</sup>) как пространство линейных элементов некоторой поверхности постоянной отрицательной кривизны  $F$ . Размерность группы одномерных гомотопий многообразия  $M$  равна  $2p$ , где  $p$  — род поверхности  $F$ .

Бывают два вида несопряженных между собой однопараметрических подгрупп в группе  $G$ :

$$g_1(t) = \begin{pmatrix} e^t & 0 \\ 0 & e^{-t} \end{pmatrix}, \quad g_2(t) = \begin{pmatrix} 1 & t \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Вычислим «частоты»  $\lambda_i$  для динамических систем, связанных с этими подгруппами. Положим

$$g = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{pmatrix}.$$

Введем параметры (см. <sup>(2)</sup>)  $\omega_1 = g_{11} - ig_{12}$ ,  $\omega_2 = g_{21} - ig_{22}$ . Положим  $\tau = \omega_1/\omega_2$ ,  $\theta = \arg \omega_2$ . Ясно, что  $\operatorname{Im} \tau = 1/|\omega_2|^2 > 0$ , а  $\theta$  определено по модулю  $2\pi$ . Параметры  $\tau$ ,  $\theta$  определяют  $g \in G$  однозначно.

Многообразие  $M$  получается при отождествлении точек (см. <sup>(2)</sup>)  $(\tau, \theta)$  и  $(\frac{\gamma_{11}\tau + \gamma_{12}}{\gamma_{21}\tau + \gamma_{22}}, \theta + \arg(\gamma_{21}\tau + \gamma_{22}))$ , где  $\gamma = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} \end{pmatrix} \in \Gamma$ .

Базис замкнутых одномерных дифференциальных форм можно выбрать в виде

$$f_1(\tau) d\tau, \dots, f_p(\tau) d\tau, \quad \bar{f}_1(\tau) d\bar{\tau}, \dots, \bar{f}_p(\tau) d\bar{\tau},$$

где  $p$  — род многообразия  $F$  ( $f_k(\tau)$  — аналитические функции от  $\tau$ ). Легко проверить, что  $\varphi_i(\tau, \theta)$  для первой динамической системы имеют вид

$$\varphi_i(\tau, \theta) = -2if_i(\tau)ye^{-2\theta i}, \quad 1 \leq i \leq p, \quad (5)$$

$$\varphi_i(\tau, \theta) = 2i\overline{f_i(\tau)}ye^{2\theta i}, \quad p+1 \leq i \leq 2p.$$

Из формул (4) и (5) сразу следует, что все частоты  $\lambda_i = 0$ . Аналогичные выражения для  $\varphi_i$  можно получить и для второй динамической системы. Из них опять вытекает, что все  $\lambda_i = 0$ .

Полученные результаты можно уточнить, а именно, можно показать, что для почти всех траекторий первой динамической системы  $m_i(t, g) = O(t^{1/2})$  и для всех траекторий второй системы  $m_i(t, g) = O(\ln t)$ .

Заметим, что в случае первой динамической системы нельзя получить нетривиальные оценки сразу для всех траекторий. Действительно, выберем начальную точку  $g_0 \in M$  так, чтобы  $g_0 g(t_0) g_0^{-1} = \gamma_0 \in \Gamma$ . Тогда траектория, выходящая из  $g_0$ , будет замкнута, и ясно, что при подходящем выборе  $\gamma_0$  гомотопически нетривиальна.

Этот пример показывает сложность поведения функции  $m_i(t, g)$ . Заметим, что аналогичная ситуация имеет место в задаче об оценке тригонометрических сумм, и, значит, для нее  $m_i(t) \sim ct$  ( $c \neq 0$ ).

Для второй динамической системы дело обстоит проще. Именно, можно показать, что траектория  $x_t$  ( $0 \leq t \leq T$ ) гомотопична некоторому пути длины  $O(\ln T)$ , откуда и вытекает нужный результат.



Оценка  $m_i(t, g) = O(t^{1/2})$  (для почти всех  $g$ ) легко выводится из следующей асимптотической формулы

$$\int_M |m_i(t, g)|^2 dg \sim ct, \quad (6)$$

где  $g$  — начальная точка траектории,  $c$  — некоторая константа.

Приведем вкратце вывод формулы (6). Обозначим через  $H$  гильбертово пространство всех функций  $f(g)$  на  $M$  с суммируемым квадратом. В  $H$  действует унитарное представление группы  $G$ , а именно, каждому  $g_0 \in G$  можно поставить в соответствие оператор  $T_{g_0}$  ( $T_{g_0}f(g) = f(gg_0)$ ). Можно показать<sup>(3)</sup>, что  $H$  есть сумма счетного числа ортогональных друг другу подпространств  $H_k$ ;  $k=1, 2, \dots$ , в каждом из которых операторы  $T_g$  индуцируют неприводимое представление группы  $G$ .

Оказывается, что функция  $\varphi_i(g)$  при фиксированном  $i$  принадлежит некоторому неприводимому представлению, которое изоморфно представлению дискретной серии со знаком 2<sup>(2)</sup>. Каноническая реализация этого представления следующая. Обозначим через  $A$  совокупность всех голоморфных в единичном круге  $|z| < 1$  функций с суммируемым квадратом. Операторы представления  $U_g$  определим следующим образом:

$$U_g f(z) = f(gz) g'(z),$$

где  $*gz = (\alpha z + \beta)(\bar{\beta}z + \bar{\alpha})^{-1}$ .

При естественном изоморфизме с канонической реализацией функция  $\varphi_i(g)$  переходит в константу, откуда сразу следует, что функция  $m_i(t, g)$  является образом функции

$$\int_0^t U_{g_1(t)} f(z) dt = \frac{\text{th } t}{1 - z \text{th } t} (f(z) - \text{константа}).$$

Соответствие унитарное, и, значит, имеет место тождество

$$\int_M |m(t, g)|^2 dg = \int_{|z|<1} \left| \frac{\text{th } t}{1 - z \text{th } t} \right|^2 dx dy \sim ct \quad \text{при } t \rightarrow \infty.$$

Формула (6) доказана. Очевидно, она показывает, что при фиксированном  $t$  мера множества тех  $g$ , для которых  $|m(t, g)| > t^{1/2+\epsilon}$  ( $\epsilon > 0$ ), стремится к нулю при  $t \rightarrow \infty$ .

*Примечание при корректуре.* Уже после сдачи данной заметки в печать авторам стала известна статья<sup>(4)</sup>, в которой доказана теорема, близкая в нашей теореме о средних частотах вращения. Однако наиболее интересный результат нашей заметки (см. пример 2) не имеет аналогов в статье<sup>(4)</sup>.

Поступило  
14 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Пуанкаре. О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями. М.—Л., 1947. <sup>2</sup> И. М. Гельфанд, С. В. Фомин, Усп. матем. наук, 7, в. 1, 118 (1952). <sup>3</sup> И. М. Гельфанд, И. И. Пятенский-Шапиро, Усп. матем. наук, 14, в. 2 (1959). <sup>4</sup> Schwarzman, Ann. of Math., 66, № 2, 270 (1957).

\* Группа вещественных матриц реализована как группа дробно-линейных преобразований единичного круга.

П. А. ГОЛЬБЕРГ

# ХОЛЛОВСКИЕ $\Pi$ -БАЗЫ КОНЕЧНЫХ ГРУПП

(Представлено академиком П. С. Александровым 22 XII 1959)

1. Пусть  $\Pi$  — некоторое непустое конечное множество простых чисел:

$$\Pi = \{p_1, p_2, \dots, p_k\}.$$

Конечная группа  $G$  называется  $\Pi$ -отделимой, если каждый индекс композиционного ряда группы  $G$  не может делиться на два различных простых числа из  $\Pi$ , и  $\Pi$ -разрешимой, если индексы композиционного ряда, делящиеся на простые числа из множества  $\Pi$ , являются простыми числами <sup>(1,2)</sup>. Автором была доказана следующая теорема <sup>(3)</sup> \*:

Если  $G$  —  $\Pi$ -отделимая группа и  $\Pi_1 \subseteq \Pi$ , то  $G$  содержит по крайней мере одну силовскую  $\Pi_1$ -базу и любые две силовские  $\Pi_1$ -базы группы  $G$  сопряжены между собой.

При этом под силовской  $\Pi$ -базой группы  $G$  понимается набор подгрупп  $(S)$

$$S_1, S_2, \dots, S_k, \tag{S}$$

удовлетворяющих следующим условиям:

- а)  $S_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, k$ , — силовская  $p_i$ -подгруппа группы  $G$ ;
- б) подгруппы  $(S)$  попарно перестановочны.

Эта теорема объединяет как теорему С. А. Чунихина <sup>(1)</sup> о холловских подгруппах (определение 1)  $\Pi$ -отделимых групп, так и теорему Ф. Холла <sup>(4)</sup> о силовских базах разрешимых групп.

С. А. Чунихин <sup>(2)</sup> существенно обобщил известные теоремы Ф. Холла <sup>(5)</sup> и Шура — Цассенхауза <sup>(6)</sup> о существовании и сопряженности подгрупп, порядки которых взаимно просты с их индексами. Для формулировки этого результата введем одно определение.

Определение 1. Подгруппа  $H$  группы  $G$  называется холловской  $\Pi$ -подгруппой, если простые делители порядка  $H$  принадлежат к  $\Pi$ , а простые делители индекса  $H$  в  $G$  не принадлежат к  $\Pi$  (см. также <sup>(7)</sup>).

В частности, если  $\Pi$  содержит только одно простое число  $p$ , то холловская  $\Pi$ -подгруппа обращается в силовскую  $p$ -подгруппу группы  $G$ .

Теорема С. А. Чунихина. Если  $G$  —  $\Pi$ -разрешимая группа,  $\Pi_1 \subseteq \Pi$  и  $\Pi_2$  — множество всех простых чисел, не принадлежащих к  $\Pi_1$ , то:

- 1) группа  $G$  содержит по крайней мере одну холловскую  $\Pi_i$ -подгруппу ( $i = 1, 2$ );
- 2) любые две холловские  $\Pi_i$ -подгруппы сопряжены между собой;
- 3) всякая  $\Pi_i$ -подгруппа (т. е. подгруппа, все простые делители порядка которой принадлежат к  $\Pi_i$ ) содержится в некоторой холловской  $\Pi_i$ -подгруппе группы  $G$ .

\* Все группы, встречающиеся в этой работе, предполагаются конечными.



В настоящей работе рассматриваются холловские  $\Theta$ -базы групп (определение 2). Полученные результаты (теоремы 1 и 2) обобщают теорему Ф. Холла о силовских базах разрешимых групп, а также указанную теорему С. А. Чунихина. При этом получены некоторые дополнения к этим теоремам.

При доказательстве теорем 1 и 2 из указанных выше теорем используется только теорема Шура — Цассенхауза.

2. **Определение 2.** Пусть  $\Theta$  — некоторая конечная система попарно непересекающихся подмножеств множества простых чисел:

$$\Theta = \{\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_k\}.$$

Множество подгрупп

$$H_1, H_2, \dots, H_k \quad (H)$$

называется холловской  $\Theta$ -базой группы  $G$ , если эти подгруппы удовлетворяют следующим условиям:

1)  $H_i, i = 1, 2, \dots, k$ , — холловская  $\Pi_i$ -подгруппа группы  $G$ ;

2) подгруппы  $(H)$  попарно перестановочны.

Множество подгрупп  $(H)$  будем называть полной холловской  $\Theta$ -базой группы  $G$ , если кроме указанных условий выполняется условие:

3) группа  $G$  порождается подгруппами  $(H)$ .

Если каждое  $\Pi_i, i = 1, 2, \dots, k$ , состоит из одного простого числа, то холловская  $\Theta$ -база является также силовской  $\Theta$ -базой (см. выше).

**Теорема 1.** Пусть  $G$  — конечная  $\Pi$ -разрешимая группа,  $\bar{\Pi}$  — множество простых делителей порядка группы  $G$ , не принадлежащих к  $\Pi$ , и  $\Theta$  произвольная конечная система попарно непересекающихся подмножеств множества простых чисел, удовлетворяющая следующему условию: либо все пересечения  $\bar{\Pi} \cap \Pi_i, i = 1, 2, \dots, k$ , пусты, либо в  $\Theta$  существует такое  $\Pi_s$ , что  $\bar{\Pi} \subseteq \Pi_s$ .

Тогда группа  $G$  содержит по крайней мере одну холловскую  $\Theta$ -базу и любые две холловские  $\Theta$ -базы сопряжены между собой.

Заметим, что условие, которому удовлетворяет в этой теореме система  $\Theta$  относительно  $\Pi$ -разрешимой группы  $G$ , является существенным. В самом деле, пусть  $G$  —  $\Pi$ -разрешимая группа, не являющаяся разрешимой. Тогда, согласно теореме Ф. Холла <sup>(4)</sup>, группа  $G$  не содержит полной силовской базы.

**Теорема 2.** Пусть система  $\Theta$  удовлетворяет тому же условию относительно  $\Pi$ -разрешимой группы  $G$ , что и в теореме 1, и  $A$  — произвольная подгруппа группы  $G$ . Тогда каждую холловскую  $\Theta$ -базу подгруппы  $A$  можно получить пересечением  $A$  с подгруппами некоторой холловской  $\Theta$ -базы группы  $G$ .

3. Рассмотрим несколько частных случаев теорем 1 и 2.

1)  $G$  — разрешимая группа и  $\Theta$  — множество простых делителей порядка группы  $G$ . Тогда теоремы 1 и 2 обращаются в известные теоремы Ф. Холла о силовских базах разрешимых групп <sup>(4)</sup>.

2)  $G$  —  $\Pi$ -разрешимая группа,  $\Pi_1 \subseteq \Pi$  и  $\Pi_2$  — множество всех простых чисел, не принадлежащих к множеству  $\Pi_1$ . Применяя теоремы 1 и 2 к системе  $\Theta = \{\Pi_1, \Pi_2\}$ , мы получаем теорему С. А. Чунихина (см. введение).

Теорема 1 позволяет сделать некоторые дополнения к теоремам С. А. Чунихина и Ф. Холла.

а) Пусть  $H_1, H'_1$  — холловские  $\Pi_1$ -подгруппы и  $H_2, H'_2$  — холловские  $\Pi_2$ -подгруппы  $\Pi$ -разрешимой группы  $G$ . Тогда в  $G$  существует такой элемент  $a$ , что

$$H_1 = a^{-1} H'_1 a, \quad H_2 = a^{-1} H'_2 a,$$

т. е. существует внутренний автоморфизм группы  $G$ , переводящий  $H'_1$  и  $H'_2$  соответственно в  $H_1$  и  $H_2$ .

б) Если  $G$  — разрешимая группа;  $\Pi_1$  — произвольное множество простых чисел и  $\Pi_2$  — множество всех простых чисел, не принадлежащих к  $\Pi_1$ ;  $H_1$ ,  $H_2$ -холловские  $\Pi_1$ - и  $\Pi_2$ -подгруппы группы  $G$ , то в  $H_1$  и  $H_2$  существуют такие полные силовские базы, что их объединение образует полную силовскую базу группы  $G$ .

Коломенский педагогический  
институт

Поступило  
16 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. А. Ч у н и х и н, Матем. сборн., 25 (67), 321 (1949). <sup>2</sup> С. А. Ч у н и х и н, ДАН, 73, № 1, 29 (1950). <sup>3</sup> П. А. Г о л ь б е р г, ДАН, 64, № 5, 615 (1949). <sup>4</sup> P. H a l l, Proc. London Math. Soc., 43, 316 (1937). <sup>5</sup> P. H a l l, J. London Math. Soc., 3, 98 (1928). <sup>6</sup> H. Z a s s e n h a u s, Lehrbuch der Gruppentheorie, Leipzig — Berlin, 1937. <sup>7</sup> G. Z a p p a, Bull. della Unione Mat. Italiana, ser. III, anno IX, № 4 (1954).



А. А. ДЕЗИН

# ОБ ОДНОЙ СПЕЦИАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 10 IV 1959)

Нас интересует некоторая специальная система 8 уравнений для 8 неизвестных функций от 4 переменных. Структура этой системы интересна тем, что она, в определенном смысле, обобщает структуру уравнений Коши — Римана и некоторых уравнений, связанных с классическими операторами теории поля. Та точка зрения, с которой мы рассматриваем классические системы, подробно описывается ниже. Мы занимаемся пока именно структурой систем, поэтому нам удобно оперировать в области без границы. Простейший путь — рассмотрение периодических функций в параллелограмме периодов. Используется метод ортогональных разложений в гильбертовом пространстве <sup>(1-4)</sup>.

Пусть  $V^v$  — замкнутый единичный куб  $v$ -мерного евклидова пространства переменных  $x = (x_1, \dots, x_v)$ , ограниченный плоскостями  $x_\rho = 0$ ,  $x_\rho = 1$  ( $\rho = 1, \dots, v$ ). Рассмотрим в  $V^v$  множество  $\mathcal{M}$  бесконечно дифференцируемых периодических функций с периодом 1 по всем переменным. Нам удобно исключить из рассмотрения константы. Для этого определим в  $V^v$  линейное многообразие  $\mathcal{E}$  классов элементов  $\mathcal{M}$ : два элемента  $\mathcal{M}$  принадлежат одному и тому же классу (определяют один и тот же элемент  $\mathcal{E}$ ), если они отличаются на постоянную. В каждом классе имеется «выделенный представитель» — элемент  $\mathcal{M}$ , удовлетворяющий условию

$$\int_{V^v} u dV = 0. \quad (1)$$

Вместе с  $\mathcal{E}$  будем рассматривать многообразие  $\mathcal{E}^N$  вектор-функций  $u = (u_1, \dots, u_N)$  с компонентами — элементами  $\mathcal{E}$ . Определим в  $\mathcal{E}^N$  скалярное произведение и норму, положив

$$(u, v)_N = \int_{V^v} \sum_{k=1}^N u_k v_k dV; \quad |u, H^N|^2 = (u, u)_N,$$

где под  $u_k$  и  $v_k$  понимаются выделенные представители соответствующих классов. Пополнение  $\mathcal{E}^N$  по введенной норме дает гильбертово пространство  $H^N$ . Всякий элемент  $\mathcal{E}^N$ ,  $H^N$  будем считать продолженным по периодичности на произвольную область. Для  $\mathcal{E}^1$ ,  $H^1$  сохраним обозначения  $\mathcal{E}$ ,  $H$ . Пусть  $A$  — однородный дифференциальный оператор первого порядка с постоянными коэффициентами, действующий из  $\mathcal{E}^N$  в  $\mathcal{E}^M$ . Он может быть записан в виде

$$Au \equiv \sum_{\rho=1}^v A^\rho D_\rho u, \quad D_\rho \equiv \frac{\partial}{\partial x_\rho}, \quad (2)$$

где  $D_\rho u$  — столбец  $(D_\rho u_1, \dots, D_\rho u_N)$ ;  $A^\rho$  — прямоугольная матрица с  $N$  столбцами и  $M$  строками. Определим расширение  $A$ : будем говорить, что  $u \in \Omega_A$ , если существуют  $f \in H^M$  и последовательность  $u_i \in \mathcal{E}^N$  такие, что

$$|u_i - u, H^N| \rightarrow 0, \quad |Au_i - f, H^M| \rightarrow 0 \text{ при } i \rightarrow \infty. \quad (3)$$

При выполнении (3) будем писать

$$Au = f \quad (4)$$

и говорить, что  $f \in R_A$  (области изменения оператора  $A$ )

Будем говорить, что  $u \in \Omega_{A_0}$ , если существует последовательность  $u_i \in \mathcal{E}^N$  такая, что  $|u_i - u, H^N| \rightarrow 0$ ,  $Au_i = 0$ . Для произвольного оператора  $A$  многообразие  $\Omega_A$  есть, очевидно, подпространство  $H^M$ .

Для оператора  $A$  определен формально сопряженный  $A^*$

$$(Au, v)_M = (u, A^*v)_N, \quad u \in \mathcal{E}^N, \quad v \in \mathcal{E}^M \quad (5)$$

(граничные члены при интегрировании по частям пропадают в силу периодичности). Для оператора  $A^*$  также осуществимы построения, проведенные выше для  $A$ .

Помимо  $H^N$ , нам потребуется еще одно гильбертово пространство. Пусть для  $u, v \in \mathcal{E}^N$

$$(u, v, W^N) = \int \sum_{\nu} \sum_{\rho=1}^{\nu} \sum_{k=1}^N D_{\rho} u^k D_{\rho} v^k dV, \quad |u, W^N|^2 = (u, u, W^N).$$

Пополнение  $\mathcal{E}^N$  по норме  $W^N$  дает гильбертово пространство  $W^N$ . В силу условия (1), как это следует из теорем вложения <sup>(5)</sup>, для элементов  $W^N$

$$|u, H^N| \leq |u, W^N|. \quad (6)$$

При доказательстве следующих утверждений используется аппарат усреднений.

Теорема 1. С оператором вида (2) всегда связано ортогональное разложение

$$H^M = \tilde{R}_A \oplus \Omega_{A_0}, \quad (7)$$

где  $\tilde{R}_A$  — замыкание  $R_A$ .

Для нас интересен случай

$$\hat{R}_A = R_A. \quad (8)$$

Выясним некоторые достаточные условия справедливости этого равенства. Назовем оператор  $A$  полным, если для  $u \in \Omega_A$

$$|u, H^N| \leq C |Au, H^M|. \quad (9)$$

Соответственно будем называть систему вида (4) полной, если полным является оператор  $A$  в левой части. Для полного оператора справедливость (8) очевидна. Приходится использовать и менее тривиальные критерии, которые мы опускаем за недостатком места. Перейдем к рассмотрению некоторых конкретных операторов.

На  $u \in \mathcal{E}$  определен оператор градиента, действующий из  $\mathcal{E}$  в  $\mathcal{E}^{\nu} \equiv \bar{\mathcal{E}}$ :  $Gu = (D_1 u, \dots, D_{\nu} u)$ . Положим  $H^{\nu} \equiv \bar{H}$ . Определив по схеме (3) расширение  $G$ , получим оператор с областью определения  $\Omega_G \subset H$  и областью изменения  $R_G \subset \bar{H}$ . Поскольку  $G$  полный, имеем разложение

$$\bar{H} = R_G \oplus \Omega_{G_0}^*. \quad (10)$$

Классическим условием, обеспечивающим принадлежность элемента  $\bar{v} \in \bar{\mathcal{E}}$  к  $R_G$ , является, как известно, условие

$$E\bar{v} = 0, \quad (11)$$

где  $E$  — оператор, содержащий  $N = \nu(\nu - 1)/2$  строк, вида

$$D_{\rho} v_k - D_k v_{\rho} = 0, \quad \rho, k = 1, \dots, \nu; \quad \rho \neq k, \quad (12)$$

т. е. действующий из  $\bar{\mathcal{E}}$  в  $\hat{\mathcal{E}} \equiv \mathcal{E}^N$ . Положим  $H^N \equiv \hat{H}$ . Для  $E$  будем считать определенным обычным образом расширение с  $\Omega_E \subset H$  и  $R_E \subset \hat{H}$ . Оператор  $E$  определяет  $E^*$ , действующий из  $\hat{\mathcal{E}}$  в  $\bar{\mathcal{E}}$ . В дальнейшем под  $E^*$  также понимается его расширение по схеме (3).



Лемма 1. Для операторов  $E$ ,  $E^*$  области  $R_E$ ,  $R_{E^*}$  замкнуты. Следовательно, можем записать разложение

$$\bar{H} = R_{E^*} \oplus \Omega_{E_0}. \quad (13)$$

Классическое условие (11), будучи обобщено, принимает форму теоремы:

Теорема 2. В разложениях (10), (13)

$$R_G = \Omega_{E_0}. \quad (14)$$

При доказательстве (14) устанавливается включение  $R_G \subset \Omega_{E_0}$ , а затем используется лемма.

Лемма 2. Система

$$E\bar{v} = \hat{f}, \quad G^*\bar{v} = \varphi \quad (a)$$

полная.

Для доказательства леммы, обозначив оператор левой части (a) через  $A$  и воспользовавшись тем, что для элементов  $\mathcal{E}$   $(D_\rho u, D_\tau w) = (D_\tau u, D_\rho w)$ , приходим к равенству

$$|A\bar{v}, H^{N+1}|^2 = (A\bar{v}, A\bar{v})_{N+1} = |\bar{v}, \bar{W}|^2, \quad (15)$$

откуда, в силу (6), и следует полнота системы.

Согласно (14) можем теперь записать

$$\bar{H} = R_{E^*} \oplus R_G. \quad (16)$$

Разложение (16) естественным образом связано с системой

$$E\hat{v} + Gu = \bar{f} \quad (b)$$

и дает способ построения некоторого класса ее решений. Возникшие в ходе наших рассуждений системы (a) и (b) являются, вообще говоря, первая переопределенной, а вторая недоопределенной. Назовем систему правильной, если в ней число уравнений  $M$  равно числу неизвестных функций и она однозначно разрешима при любой правой части  $\bar{f} \in H^M$ . Рассмотрим системы (a), (b) и связанные с ними правильные системы в случаях  $\nu \leq 4$ .

Случай  $\nu = 2$ . В этом случае  $N = 1$  и  $\hat{H} = H$ . Имеем  $E\bar{v} = (D_1 v_2 - D_2 v_1)$ . Системы (a) и (b) совпадают (с точностью до знака). Их левая часть — оператор Коши — Римана. Система (a) — (b), как это непосредственно следует из установленных разложений, правильная.

Случай  $\nu = 3$ . В этом случае  $N = 3$  и  $\hat{H} = \bar{H}$ . Оператор  $E$

$$E\bar{v} = (D_2 v_3 - D_3 v_2; D_3 v_1 - D_1 v_3; D_1 v_2 - D_2 v_1)$$

является классическим оператором ротора. Как нетрудно проверить,  $E^* = E$ . Системы (a), (b) связаны в данном случае с классической задачей теории поля. Нетрудно указать правильную систему, как бы объединяющую (a) и (b).

Теорема 3. Система

$$E\bar{v} + Gu = \hat{f}, \quad G^*\bar{v} = \varphi \quad (17)$$

правильная.

Случай  $\nu = 4$ . Изучение этого случая является нашей основной задачей. Теперь  $N = 6$  и  $\hat{H}$  не совпадает ни с  $H$ , ни с  $\bar{H}$ . Запишем  $E$  в виде  $E\bar{v} = (D_2 v_3 - D_3 v_2; D_3 v_1 - D_1 v_3; D_1 v_2 - D_2 v_1; D_1 v_4 - D_4 v_1; D_4 v_2 - D_2 v_4; D_3 v_4 - D_4 v_3)$ .

Отметим, что, в силу леммы 1, мы, наряду с разложением (13), можем рассматривать разложение

$$\hat{H} = R_E \oplus \Omega_{E_0^*}. \quad (18)$$

Привлечем еще один оператор — оператор  $F$  вида  $F\bar{u} = (D_1 u_1 - D_4 u_2; D_2 u_1 + D_4 u_3; D_3 u_1 + D_4 u_4; D_3 u_3 - D_2 u_4; -D_3 u_2 - D_1 u_4; -D_1 u_3 - D_2 u_2)$ .

Так же как оператор  $E$  связан с  $G$ , оператор  $F$  связан с некоторым оператором  $G_1$ :  $G_1 w = (D_1 w, D_1 w, -D_2 w, -D_3 w)$ . При этом имеет место лемма  $2F$  и разложения (13F), (18F) и (16F).

Лемма  $2F$ . Система

$$F\bar{u} = \hat{f}, \quad G_1^* \bar{u} = g \quad (aF)$$

является полной.

Справедливы разложения

$$\bar{H} = R_{F^*} \oplus \Omega_{F_0}; \quad (13F)$$

$$\hat{H} = R_{F^*} \oplus \Omega_{F_0^*} \quad (18F)$$

и, кроме того, разложение

$$\bar{H} = R_{F^*} \oplus R_{G_1}, \quad (16F)$$

с которыми связана система

$$F^* \hat{u} + G_1 w = \bar{f}. \quad (bF)$$

Используем справедливость для любой  $\bar{u} \in \bar{\mathcal{G}}$  равенств  $F^* E \bar{u} = E^* F \bar{u} = 0$  и леммы 3.

Лемма 3. Система

$$E^* \hat{v} = \bar{f}, \quad F^* \hat{v} = \bar{g} \quad (19)$$

является полной.

Тогда удастся установить, что в разложениях (18), (18F)  $\Omega_{E_0^*} = R_F$ ,  $\Omega^* = R_E^0$ , в силу чего

$$\hat{H} = R_E \oplus R_F. \quad (20)$$

Разложение (20) устанавливает связь между (18) и (18F), аналогично тому как (16) устанавливало связь между (10) и (13). С (20) связана система

$$F\bar{u} + F\bar{v} = \hat{f}. \quad (21)$$

Системы (19), (21) устанавливают связь между (b), (bF) и (a), (aF) соответственно. Система (19) является при этом переопределенной, а (21) недоопределенной. Однако может быть установлена следующая теорема.

Теорема 3а. Система

$$E\bar{u} + F\bar{v} = \hat{f}, \quad G^* \bar{u} = \varphi_1, \quad G_1^* \bar{v} = \varphi_2 \quad (22)$$

правильная.

Естественно рассмотреть и другую систему:

Теорема 3б. Система

$$E^* \hat{v} + G h = \bar{f}, \quad F^* \hat{v} + G_1 k = \bar{g} \quad (23)$$

правильная.

При соответствующей нумерации неизвестных функций системы (22) и (23) эквивалентны (некоторые строки отличаются знаком).

Полнота систем (17), (22) — (23) просчитывается непосредственно, как при доказательстве леммы 2. Существование решений доказывается за счет использования построенных разложений. Из соотношений вида (15) следует при этом, что построенные решения принадлежат соответствующим пространствам  $W$ .

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
17 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Л. Соболев, Изв. АН СССР, сер. матем., **18** (1) (1954). <sup>2</sup> Н. Weyl, Duke Math. J., **7**, 411 (1940). <sup>3</sup> М. И. Вичик, Матем. сборн., **25**, 189 (1949). <sup>4</sup> А. А. Дезин, ДАН, **110**, № 1 (1956). <sup>5</sup> С. Л. Соболев. Некоторые приложения функционального анализа в математической физике, Л., 1950.



Р. ДЕНЧЕВ

# О ЗАДАЧЕ ДИРИХЛЕ ДЛЯ ВОЛНОВОГО УРАВНЕНИЯ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 9 IV 1959)

Рассматривается уравнение

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = f(x, y, z) \quad (1)$$

с условиями на границе  $S$  области  $\Omega$

$$u|_S = 0. \quad (2)$$

Плоский случай задачи Дирихле для уравнения струны рассматривался в работах <sup>(1-3)</sup>.

Будем обозначать через  $W_2^{(1)}$  пространство функций, имеющих суммируемые с квадратом обобщенные производные в области  $\Omega$ . Вводим в  $W_2^{(1)}$  скалярное произведение\*

$$(u, v) = \int_{\Omega} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial v}{\partial z} \right) d\Omega + \int_S u dS \cdot \int_S v dS.$$

Под решением уравнения (1) будем понимать функцию, имеющую обобщенные вторые производные <sup>(4)</sup>, удовлетворяющие (1).

Вводим оператор

$$L = \Delta^{-1} \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

где

$$\Delta^{-1} u = \iiint_{\Omega} G(x, y, z; x', y', z') u(x', y', z') dx' dy' dz';$$

$G$  — функция Грина области  $\Omega$  для оператора Лапласа.

Будем предполагать <sup>(5)</sup>, что оператор  $L$  имеет полную ортогональную в  $W_2^{(1)}$  систему собственных функций; более точно, что существует счетное множество чисел  $\lambda_k$  и соответствующих функций  $\sigma_k$ , удовлетворяющих условиям

$$\frac{\partial^2 \sigma_k}{\partial z^2} - \lambda_k \Delta \sigma_k = 0, \quad \sigma_k|_S = 0 \quad (k = 1, 2, \dots),$$

и что система функций  $\Xi$ , состоящая из функции  $e(x) = \text{const}$  и всех  $\sigma_k$ , есть полная ортонормированная система в  $W_2^{(1)}$ .

**Теорема 1.** Для единственности решения уравнения (1) при условии (2) в классе  $W_2^{(1)}$  необходимо и достаточно, чтобы

$$\lambda_k \neq 1/2 \quad (k = 1, 2, \dots). \quad (3)$$

\* По теореме вложения С. Л. Соболева <sup>(4)</sup> функции из  $W_2^{(1)}$  имеют предельные значения в смысле  $L_2$  на границе

Доказательство. Необходимость очевидна, так как при  $\lambda_k = 1/2$  функция  $\sigma_k$  удовлетворяет (1) и (2) с  $f(x, y, z) = 0$ .

Докажем достаточность. Пусть  $u \in W_2^{(1)}$  — решение уравнения (1) с  $f = 0$ , удовлетворяющее (2). Тогда  $u$  разлагается в ряд по функциям системы  $\Xi$ , сходящийся в  $W_2^{(1)}$ :

$$u = a_0 e + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \sigma_k.$$

Покажем, что все коэффициенты нули. Действительно,

$$\begin{aligned} a_0 &= (u, e) = 0, \\ a_k &= (u, \sigma_k) = \int_{\Omega} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \sigma_k}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial \sigma_k}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial \sigma_k}{\partial z} \right) d\Omega = \\ &= - \int_{\Omega} u \Delta \sigma_k d\Omega = - \frac{1}{\lambda_k} \int_{\Omega} u \frac{\partial^2 \sigma_k}{\partial z^2} d\Omega = - \frac{1}{\lambda_k} \int_{\Omega} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \sigma_k d\Omega. \end{aligned} \quad (4)$$

С другой стороны,

$$\begin{aligned} a_k &= \int_{\Omega} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \sigma_k}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial \sigma_k}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial \sigma_k}{\partial z} \right) d\Omega = \\ &= - \int_{\Omega} \sigma_k \Delta u d\Omega = - 2 \int_{\Omega} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \sigma_k d\Omega. \end{aligned} \quad (5)$$

Из (4) и (5) получаем

$$\left( 2 - \frac{1}{\lambda_k} \right) \int_{\Omega} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \sigma_k d\Omega = 0,$$

и, учитывая (3),

$$\int_{\Omega} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \sigma_k d\Omega = 0.$$

Следовательно,  $a_k = 0$ , и теорема доказана.

Рассмотрим вопрос о существовании решения. Пусть  $f(x, y, z) \in W_2^{(1)}$ . Обозначим

$$F(x, y, z) = \int_0^z (z-t) f(x, y, t) dt.$$

Тогда  $F \in W_2^{(1)}$  и разлагается в ряд по функциям  $\Xi$ , сходящийся в  $W_2^{(1)}$ :

$$F = F_0 + \sum_{k=1}^{\infty} F_k \sigma_k.$$

**Теорема 2.** Если ряд

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{F_k^2}{(2 - 1/\lambda_k)^2} \quad (6)$$

сходится, то уравнение (1) имеет решение в  $W_2^{(1)}$ , удовлетворяющее (2).

Доказательство. Из условия теоремы следует, что ряд

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k \sigma_k, \quad a_k = \frac{F_k}{2 - 1/\lambda_k}$$



сходится к некоторой функции  $u \in W_2^{(1)}$ . Покажем, что  $u$  есть решение нашей задачи. Пусть  $\varphi(x, y, z)$  — гладкая функция, обращающаяся в нуль на границе вместе со своими первыми производными. Покажем, что

$$\int_{\Omega} u \square \varphi d\Omega = \int_{\Omega} f \varphi d\Omega,$$

где  $\square = \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ . Пусть

$$\begin{aligned} s_n &= \sum a_k \sigma_k, \quad \int_{\Omega} s_n \square \varphi d\Omega = \int_{\Omega} \sum_{k=1}^n a_k \sigma_k \square \varphi d\Omega = \int_{\Omega} \sum_{k=1}^n a_k \square \sigma_k \varphi d\Omega = \\ &= \int_{\Omega} \sum_{k=1}^n a_k \left(2 - \frac{1}{\lambda_k}\right) \frac{\partial^2 \sigma_k}{\partial z^2} \varphi d\Omega = \int_{\Omega} \sum_{k=1}^n F_k \frac{\partial^2 \sigma_k}{\partial z^2} \varphi d\Omega = \int_{\Omega} \sum_{k=1}^n F_k \sigma_k \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} d\Omega. \quad (7) \end{aligned}$$

Перейдем к пределу при  $n \rightarrow \infty$ :

$$\int_{\Omega} s_n \square \varphi d\Omega \rightarrow \int_{\Omega} u \square \varphi d\Omega,$$

так как

$$\left| \int_{\Omega} s_n \square \varphi d\Omega - \int_{\Omega} u \square \varphi d\Omega \right| \leq \|s_n - u\|_{L_2} \|\square \varphi\|_{L_2} \leq C \|s_n - u\|_{W_2^{(1)}} \|\square \varphi\|_{L_2} \rightarrow 0.$$

Последнее неравенство написано на основании теоремы вложения С. Л. Соболева (4).

Аналогично

$$\begin{aligned} \left| \int_{\Omega} \sum_{k=1}^n F_k \sigma_k \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} d\Omega - \int_{\Omega} (F - F_0) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} d\Omega \right| &\leq \\ &\leq C \left\| \sum_{k=1}^n F_k \sigma_k - F + F_0 \right\|_{W_2^{(1)}} \|\square \varphi\|_{L_2} \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Из (7) получаем

$$\int_{\Omega} u \square \varphi d\Omega = \int_{\Omega} (F - F_0) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} d\Omega = \int_{\Omega} \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} \varphi d\Omega = \int_{\Omega} f \varphi d\Omega,$$

что и требовалось доказать. Что  $u$  удовлетворяет граничному условию (2), следует из того, что  $u$  есть предел в  $W_2^{(1)}$  функций, исчезающих на границе.

Как показано в (5), сделанные в начале предположения относительно спектра оператора  $L$  выполнены в случае, когда  $\Omega$  — эллипсоид или цилиндр с образующими, параллельными оси, и произвольным основанием в плоскости  $x, y$ , и, значит, теоремы 1 и 2 верны в этих двух случаях. Если  $\Omega$  — параллелепипед, собственные значения и собственные функции находятся в явном виде, а именно (5)

$$\sigma_{klm} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi \sqrt{abc \left( \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2} + \frac{m^2}{c^2} \right)}} \sin \frac{k\pi}{a} x \sin \frac{l\pi}{b} y \sin \frac{m\pi}{c} z; \quad (8)$$

$$\lambda_{klm} = \frac{m^2/c^2}{k^2/a^2 + l^2/b^2 + m^2/c^2}, \quad (9)$$

где  $a, b, c$ , — измерения параллелепипеда. Система функций (8) ортонормальна в  $W_2^{(1)}$ .

Применяя теорему 1, получаем:

Следствие 1. Для единственности в классе  $W_2^{(1)}$  решения уравнения (1) при условии (2), где  $\Omega$  — параллелепипед с ребрами  $a, b, c$ , необходимо и достаточно, чтобы уравнение

$$\frac{m^2}{c^2} - \frac{k^2}{a^2} - \frac{l^2}{b^2} = 0$$

не имело решений в целых числах.

В этом случае собственные функции ортогональны также в  $L_2$ , и, если нормируем их в этом пространстве, получаем функции <sup>(5)</sup>

$$\sigma_{klm}^* = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{abc}} \sin \frac{k\pi}{a} x \sin \frac{l\pi}{b} y \sin \frac{m\pi}{c} z. \quad (10)$$

Здесь можем функцию  $f(x, y, z)$  разлагать в ряд в  $L_2$ , и аналогичными рассуждениями получаем:

Следствие 2. Пусть  $\Omega$  — параллелепипед,  $f \in L_2$  и

$$\sum_{klm} f_{klm} \sigma_{klm}^*$$

ее ряд Фурье в  $L_2$  по функциям (10). Если ряд

$$\sum_{klm} \frac{\frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2} + \frac{m^2}{c^2}}{\pi^2 \left( \frac{m^2}{c^2} - \frac{k^2}{a^2} - \frac{l^2}{b^2} \right)} f_{klm} \quad (11)$$

сходится, то уравнение (1) имеет решение в  $W_2^{(1)}$ , удовлетворяющее условию (2).

В частности, получаем, что задача будет разрешима, если  $f(x, y, z)$   $p+2$  раз непрерывно дифференцируемая функция и если существует константа  $A$  такая, что для всех достаточно больших  $k, l, m$

$$\left| \frac{m^2}{c^2} - \frac{k^2}{a^2} - \frac{l^2}{b^2} \right| > \frac{A}{N^{2p}}, \quad (12)$$

где  $N = \max(k, l, m)$  и  $p$  — некоторое целое число.

Действительно, в таком случае ряд (11) сходится, так как

$$f_{klm} = o\left(\frac{1}{N^{p+2}}\right),$$

и члены ряда будут порядка  $o\left(\frac{1}{N^2}\right)$ .

При заданном  $p \geq 3$  условие (12) выполнено при почти всех  $a, b, c$  (в смысле меры), так что при  $f \in C^{p+2}$  уравнение (1) имеет решение, удовлетворяющее (2), для почти всех параллелепипедов. Наконец, заметим, что подобными рассуждениями можно рассматривать и другие ультрагиперболические уравнения в соответствующих областях.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
3 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. G. Bourgin, R. Duffin, Bull. Am. Math. Soc., 45, 851 (1939). <sup>2</sup> F. John, Am. J. Math., 63, 141 (1941). <sup>3</sup> Н. И. Вахания, Сообщ. АН ГрузССР, 21, 131 (1958). <sup>4</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. <sup>5</sup> Р. Денчев, ДАН, 126, № 2 (1959).



В. К. Дзядык

ОБРАТНЫЕ ТЕОРЕМЫ ПРИБЛИЖЕНИЯ ФУНКЦИЙ  
В ОБЛАСТЯХ С УГЛОВЫМИ ОСОБЕННОСТЯМИ \*

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 10 IV 1959)

1<sup>о</sup>. В 1911—1912 гг. в известных работах Д. Джексона (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) и С. Н. Бернштейна (<sup>3</sup>) было установлено, что для того, чтобы периодическая с периодом  $2\pi$  функция  $f(t)$  имела  $r$ -ю производную  $f^{(r)}(t)$ , принадлежащую классу  $\text{Lip } \alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ), необходимо и достаточно, чтобы при каждом  $n = 1, 2, \dots$  величина наилучшего приближения функции  $f(t)$  при помощи тригонометрических полиномов  $T_n(t)$  порядка  $\leq n$  удовлетворяла условию

$$E_n(f) \max_t |f(t) - T_n^*(t)| \leq \frac{A_1}{n^{r+\alpha}},$$

где  $T_n^*(t)$  — полином наилучшего приближения в метрике  $C$  функции  $f$  при заданном  $n$  и  $A_1$  — постоянная, не зависящая от  $n$ .

В этих же работах был рассмотрен случай приближения непериодических функций  $f(x)$ , заданных на некотором сегменте  $(a, b]$ , при помощи обыкновенных многочленов  $P_n(x)$ , однако полученные результаты не были окончательными, так как найденные достаточные условия принадлежности функции  $f$  классу  $\text{Lip } \alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) не совпадали с полученными необходимыми условиями.

Первый существенный сдвиг в этом вопросе после упомянутых работ Д. Джексона и С. Н. Бернштейна был получен только в 1946 г. С. М. Никольским, который показал, что для функций, удовлетворяющих условию  $\text{Lip } 1$ , теорема Д. Джексона в непериодическом случае допускает усиление (<sup>4</sup>), стр. 307).

В дальнейшем результат С. М. Никольского был обобщен и усилен А. Ф. Тиманом (<sup>5-7</sup>). Еще позже результаты А. Ф. Тимана были усилены автором (<sup>8, 9</sup>).

В отношении обратных теорем основные результаты для функций классов  $\text{Lip } \alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ), заданных на некотором сегменте  $[a, b]$ , были в 1956 г. получены автором (<sup>10</sup>). В этой же работе были установлены для производных от обыкновенных многочленов неравенства, играющие в непериодическом случае ту же роль, какую играет неравенство С. Н. Бернштейна для производных от тригонометрических полиномов. После того были получены обратные теоремы для функций, удовлетворяющих условию Липшица, и для квазигладких функций. Эти результаты совместно с результатами (<sup>6, 8</sup>) дали возможность получить полную конструктивную характеристику функций классов  $\text{Lip } \alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) и квазигладких функций (<sup>10, 8</sup>).

\* Основная в этой заметке теорема 5 служит решением одной проблемы, поставленной на III Всесоюзном математическом съезде С. М. Никольским.

Результаты этой работы были в феврале 1958 г. доложены автором во Львовском университете на объединенном семинаре секций теории функций и дифференциальных уравнений.

Отметим для полноты, что отдельные результаты работы автора <sup>(10)</sup> обобщены Г. К. Лебедем <sup>(11, 12)</sup> и А. Ф. Тиманом <sup>(13)</sup>.

2<sup>о</sup>. В настоящей заметке рассматривается обратная задача приближения комплексных функций в областях с угловыми особенностями.

Пусть  $\mathfrak{M}$  — ограниченное замкнутое множество с односвязным дополнением  $G$ , граница  $C_1$  которого состоит из конечного числа жордановых дуг, и пусть  $\varphi(z) = \varphi(z; \mathfrak{M})$  — функция, осуществляющая конформное отображение внешности  $\mathfrak{M}$  на внешность единичного круга с центром в начале так, что  $\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{\varphi(z)}{z}$  существует и равен некоторому положительному конечному числу; пусть, наконец,  $\varphi^-(w)$  — функция, обратная к  $\varphi(z)$ .

Обозначим через  $C_R$  ( $R \geq 1$ ) \* линию уровня  $|\varphi(z)| = R$ , а через  $\rho_R(z) = \rho_R(z; \mathfrak{M})$  и  $\bar{\rho}_R(\tilde{z}) = \rho_R(\tilde{z}; \mathfrak{M})$  для всех  $z \in C_1$  и  $\tilde{z} \in C_R$  величины:

$$\rho_R(z) = \min_{z' \in C_R} |z' - z|, \quad \bar{\rho}_R(\tilde{z}) = \min_{z' \in C_1} |z' - \tilde{z}|. \quad (1)$$

Условимся говорить, что множество  $\mathfrak{M}$  обладает свойством  $(A^*)$ , если существует число  $R = \bar{R}(\mathfrak{M}) > 1$  такое, что:

1) каждая из линий уровня  $C_R$  ( $1 \leq R \leq \bar{R}$ ) может быть разбита на конечное число  $N = N(\mathfrak{M})$  дуг  $C_R^{(1)}, C_R^{(2)}, \dots, C_R^{(N)}$ , на каждой из которых длина  $s(z_1, z_2)$  частичной дуги между произвольными двумя точками  $z_1$  и  $z_2$  не превышает расстояния между этими точками, умноженного на некоторое постоянное число  $A_2 = A_2(\mathfrak{M})$ ;

2) при всех  $z \in C_1$  и  $\tilde{z} \in C_R$  при  $1 < R < R_1 < \bar{R}$  выполняются соответственно неравенства:

$$a) |\varphi^-[R\varphi(z)] - z| \leq A_3 \rho_R(z);$$

$$б) |\tilde{z} - \varphi^-\left[\frac{1}{R}\varphi(\tilde{z})\right]| \leq A_3 \bar{\rho}_R(\tilde{z});$$

$$в) A_3' \rho_{R_1}(z) \leq |\varphi^-[R_1\varphi(\tilde{z})] - \tilde{z}| \leq A_3 \rho_{R_1}(z), \quad z = \varphi^-\left[\frac{\varphi(\tilde{z})}{|\varphi(\tilde{z})|}\right], \text{ где } A_3 = A_3(\mathfrak{M}) \text{ и } A_3' = A_3'(\mathfrak{M}) \text{ — постоянные;}$$

3) на всякой дуге  $z_1 z_2$  границы  $C_1$  данного множества найдется по крайней мере одна точка  $z^*$  такая, что при всех  $z \in z_1 z_2$  и  $1 < R \leq \bar{R}$  будет иметь место неравенство

$$\rho_R(z) \leq A_4 \rho_R(z^*);$$

4) если  $z_0$  — произвольная точка кривой  $C_1$ , то при каждом  $L \geq 1$  ( $L = \text{const}$ ) и всех  $1 < R \leq \bar{R}$  во всех точках  $z$ , принадлежащих той же части  $C_1^i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), что и точка  $z_0$ , и находящихся в круге радиуса  $L\rho_R(z_0)$  с центром в точке  $z_0$ , будем иметь

$$A_5 \rho_R(z_0) < \rho_R(z) < A_5' \rho_R(z_0),$$

где  $A_4, A_5, A_5'$  — постоянные, из которых  $A_4$  зависит только от вида кривой  $C_1$ , а  $A_5$  и  $A_5'$  также от числа  $L$ .

Сформулированные условия обеспечивают определенную равномерность в поведении линий уровня в достаточно малой окрестности любой точки  $z \in C_1$ . В частности, неравенства а) и б) показывают, что величина  $\rho_R(z)$  и  $\bar{\rho}_R(\tilde{z})$  являются величинами того же порядка, что и величина  $|\tilde{z} - z|$ ,

\* При  $R = 1$  получаем границу  $C_1$  множества  $\mathfrak{M}$ .

если только при конформном отображении  $w = \varphi(z)$  образы точек  $z \in C_1$  и  $\tilde{z} \in C_R$  находится на одном и том же радиусе так, что  $\tilde{z} = \varphi^{-1}[R\varphi(z)]$ ,  $z = \varphi^{-1}\left[\frac{1}{R}\varphi(\tilde{z})\right]$ . Условие 4) показывает, что если  $z_0 \in C_1$ , то в окрестности этой точки радиуса  $L\rho_R(z_0)$  величина  $\rho_R(z)$  может изменяться (например, уменьшаться) только в конечное число раз.

30. Приведем без доказательства ряд полученных нами теорем.

**Теорема 1.** Всякое множество  $K$ , границей которого служит замкнутая жорданова кривая, состоящая из конечного числа гладких кривых, каждая из которых имеет непрерывную кривизну и которые в точках стыка образуют углы  $\alpha_i\pi$ ,  $0 \leq \alpha_i < 2$ , является множеством типа  $(A^*)$ .

**Теорема 2.** Если граница замкнутой ограниченной области  $K$  с односвязным дополнением состоит из конечного числа гладких кривых, каждая из которых имеет непрерывную кривизну и которые в точках стыка  $z_i$  образуют углы  $\alpha_i\pi$ ,  $0 \leq \alpha_i < 2$ , то во всех точках  $z$ , которые принадлежат границе данного множества  $K$ , при всех  $R > 1$  имеем

$$\rho_R(z) = \rho_R(z; K) = \eta(z; R) (R-1) \{ |z - z_i| + (R-1)^{\frac{1-\alpha_i}{2-\alpha_i}} \}^{\frac{1-\alpha_i}{2-\alpha_i}},$$

где  $z_i$  — ближайшая к точке  $z$  точка стыка, а величина  $\eta(z; R)$  равномерно по всем  $z$  и  $R$  удовлетворяет условию  $0 < A_6 < \eta(z; R) < A_7$ , где  $A_6, A_7$  — постоянные.

**Теорема 3.** Пусть множество  $\mathfrak{M}$  с границей  $C_1$  обладает свойством  $(A^*)$ . Тогда, если для всех  $z \in C_1$  какой-нибудь многочлен  $P_n(z)$  степени не выше  $n$  удовлетворяет неравенству

$$|P_n(z)| \leq [\rho_{1+\frac{1}{n}}(z)]^s,$$

где  $s$  — произвольное фиксированное действительное число  $\geq 0$ , то для всех  $z \in C_1$  при каждом натуральном  $k \geq 1$  его производная  $k$ -го порядка  $P_n^{(k)}(z)$  удовлетворяет неравенству

$$|P_n^{(k)}(z)| \leq A_8 [\rho_{1+\frac{1}{n}}(z)]^{s-k},$$

где  $A_8$  — постоянная, зависящая от множества  $\mathfrak{M}$  и от порядка  $k$  производной  $P_n^{(k)}(z)$ , но не от многочлена  $P_n(z)$  и его степени.

**Теорема 4.** Пусть  $\mathfrak{M}$  — ограниченное замкнутое множество с односвязным дополнением, граница  $C_1$  которого состоит из конечного числа жордановых дуг, и пусть для  $\mathfrak{M}$  имеет место первое из условий, определяющих множества типа  $(A^*)$ .

Тогда если на  $C_1$  задана положительная непрерывная функция  $A(z)$ , то для производных всякого многочлена  $P_n(z)$  степени не выше  $n$ , удовлетворяющего для всех  $z \in C_1$  условию

$$|P_n(z)| \leq A(z),$$

будет во всех этих точках выполняться неравенство

$$|P_n^{(k)}(z)| \leq A_9 \frac{A(z)}{[\rho_{1+\frac{1}{n}}(z)]^k},$$

где  $A_9 = A_9(k)$  — постоянная  $> 0$  и  $k$  — произвольное фиксированное натуральное число.



Теорема 5. Пусть на множестве  $\mathfrak{M}$  типа  $(A^*)$  задана некоторая функция  $f(r)$ . Тогда, если при всяком натуральном  $n$  найдется многоугольник  $P_n(z)$  степени не выше  $n$  такой, что при всех  $z \in C_1$  выполняется неравенство

$$|f(z) - P_n(z)| \leq A_{10} [\rho_{1+\frac{1}{n}}(z)]^{r+\alpha},$$

где  $r$  — целое  $\geq 0$ ,  $0 < \alpha < 1$  и  $A_{10}$  — постоянная, одна и та же для  $n = 1, 2, \dots$ , то функция  $f(z)$  является аналитической во всех внутренних точках  $\mathfrak{M}$ , непрерывной на  $\mathfrak{M}$ , и во всех точках  $z \in \mathfrak{M}$  она имеет  $r$ -ю производную  $f^{(r)}(z)$ , принадлежащую на  $\mathfrak{M}$  классу  $\text{Lip } \alpha$ .

Отметим в заключение, что теорема 3 служит обобщением одной теоремы автора из <sup>(10)</sup>, теорема 4 — обобщением и усилением одной теоремы С. Н. Бернштейна (<sup>(14)</sup>, ст. 497).

Луцкий государственный педагогический институт  
им. Леси Украинки

Поступило  
30 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. Jackson, Dissertation, Göttingen, 1911. <sup>2</sup> D. Jackson, Trans. Am. Math. Soc., 14 (1912). <sup>3</sup> С. Н. Бернштейн, Сообщ. Харьковск. матем. общ., сер. 2, 13, № 2—3 (1913). <sup>4</sup> С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., 10, № 4, 295 (1946). <sup>5</sup> А. Ф. Тиман, ДАН, 77, № 6 (1951). <sup>6</sup> А. Ф. Тиман, ДАН, 78, № 4 (1951). <sup>7</sup> А. Ф. Тиман, Усп. матем. наук, 12, 3 (1957). <sup>8</sup> В. К. Дзядык, Изв. АН СССР, сер. матем., 22, № 3, 337 (1958). <sup>9</sup> В. К. Дзядык, ДАН, 121, № 3 (1958). <sup>10</sup> В. К. Дзядык, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, № 5, 623 (1956). <sup>11</sup> Г. К. Лебедь, ДАН, 117, № 4 (1957). <sup>12</sup> Г. К. Лебедь, ДАН, 118, № 2 (1958). <sup>13</sup> А. Ф. Тиман, ДАН, 116, № 5 (1957). <sup>14</sup> С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1, Конструктивная теория функций, 1905—1930, Изд. АН СССР, 1952.

С. В. ИОРДАНСКИЙ

# О РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ КОШИ ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛАЗМЫ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 10 IV 1959)

Кинетическое уравнение для электронной плазмы без столкновений (магнитное поле предполагается равным нулю) для одномерного случая может быть записано в виде <sup>(1)</sup>

$$\frac{\partial n}{\partial t} + v \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{e}{m} E(x, t) \frac{\partial n}{\partial v} = 0, \quad (1)$$

где  $E$  определяется из уравнения Пуассона

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -4\pi e \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} n(v, x, t) dv - N_0 \right\}. \quad (2)$$

Здесь  $e$ ,  $m$  — постоянные (заряд и масса электрона);  $N_0$  — плотность положительных ионов, предполагаемая постоянной.

Назовем задачей Коши для системы уравнений (1) — (2) следующую задачу:

Найти функции  $n(v, x, t)$  и  $E(x, t)$ , удовлетворяющие системе (1) — (2), такие, что  $n|_{t=0} = f(x, v)$  и  $\lim_{x \rightarrow -\infty} E = 0$ , где  $f(x, v) > 0$  — непрерывная функция, заданная на всей плоскости  $x, v$ .

Непрерывная функция,  $n(x, v, t)$  считается удовлетворяющей уравнению (1), если она постоянна на характеристиках этого уравнения

$$\frac{dx}{dt} = v, \quad \frac{dv}{dt} = -\frac{e}{m} E(x, t). \quad (3)$$

$E(x, t)$  удовлетворяет уравнению (2) в обычном смысле, т. е. имеет непрерывную производную по  $x$ .

В работе исследуется случай, когда полный заряд всех электронов и ионов равен нулю, т. е. предполагается выполненным равенство

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} f(x, v) dv - N_0 \right\} dx = 0. \quad (4)$$

Кроме того, мы предполагаем, что существует предельная функция

$$\lim_{x \rightarrow \pm \infty} f(x, v) = N(v) \quad \left( \int_{-\infty}^{\infty} N(v) dv = N_0 \right)$$

такая, что разность

$$|f(x, v) - N(v)| < K(v) \varphi(x) \quad (0 < N(v) < K(v)), \quad (5)$$

где  $\varphi(x)$  — ограниченная функция;  $K(v)$  монотонно убывает с ростом  $|v|$ , так что

$$\int_{-\infty}^{\infty} v^2 K(v) dv < \infty, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) dx < \infty. \quad (6)$$

При этих предположениях задача Коши может быть сведена к решению некоторого нелинейного интегрального уравнения.

Обозначим решения системы (3), зависящие от функции  $E$ , с начальными условиями  $v|_{t=0} = v_0$ ,  $x|_{t=0} = x_0$ , через

$$v = v(x_0, v_0, t), \quad x = x(x_0, v_0, t). \quad (7)$$

Задачу нахождения функций (7) будем считать тривиальной и будем подразумевать, что они нам известны, если известна функция  $E(x, t)$  (например, их можно найти методом итераций Пикара). Функции (7) дают преобразование плоскости  $x_0, v_0$  на плоскость  $x, v$ .

Пользуясь общей теорией обыкновенных дифференциальных уравнений <sup>(2)</sup>, можно показать, что преобразование (7) обладает следующими свойствами (предполагается, что  $E$  удовлетворяет условию Липшица по  $x$  на всей оси  $x$ ):

- а) функции (7) можно дифференцировать по  $x_0, v_0$ ;
- б) якобиан преобразования (7)  $J = 1$ ;
- с) разность функций (7), соответствующих различным функциям  $E_1$  и  $E_2$ , но одинаковым  $x_0, v_0$ , удовлетворяет неравенствам

$$|x_1(x_0, v_0, t) - x_2(x_0, v_0, t)| < K_1(t) \int_0^t \max_x |E_1 - E_2| dt,$$

$$|v_1(x_0, v_0, t) - v_2(x_0, v_0, t)| < K_2(t) \int_0^t \max_x |E_1 - E_2| dt,$$

где  $\max_x f$  обозначает наибольшее значение функции  $f$  при фиксированном значении  $t$ ;  $K_1(t)$  и  $K_2(t)$  ограничены при любых  $|E_1| < M(t)$ ,  $|E_2| < M(t)$ , удовлетворяющих условию Липшица

$$|E(x_1, t) - E(x_2, t)| < \mu(t) |x_1 - x_2|$$

с одинаковой функцией  $\mu(t)$ .

Точно таким же неравенствам при фиксированных  $x, v$  удовлетворяют функции, обратные (7):

$$x_0 = x_0(x, v, t), \quad v_0 = v_0(x, v, t), \quad (7')$$

соответствующие таким же двум функциям  $E_1$  и  $E_2$ .

Из уравнения (1) следует, что  $n = f(x_0, v_0)$ . Интегрируя уравнение (2) и переходя в полученном кратном интеграле к новым переменным  $x_0, v_0$  согласно формулам (7), получим (пока формально)

$$E = -4\pi e \int_{-\infty}^x \int_{-\infty}^{\infty} [f(x_0, v_0) - N(v)] dv dx' =$$

$$= -4\pi e \iint_{\Omega_E(x, t)} [f(x_0, v_0) - N(v(x_0, v_0, t))] dv_0 dx_0 = A(E), \quad (8)$$

где  $\Omega_E(x, t)$  — образ полуплоскости  $x' < x$  при преобразовании (7'). Выражение (8) можно рассматривать как нелинейное интегральное уравнение



для определения функции  $E$ . Если решение уравнения (8) найдено, то решение задачи Коши сводится к интегрированию системы (3) для определения функций (7'). Дальнейшие рассуждения основываются на следующей лемме.

**Лемма.** Оператор  $A(E)$  определен на ограниченных при любом конечном  $t$  функциях  $E(x, t)$ , удовлетворяющих условию Липшица на всей оси  $x$ , имеющих непрерывную производную  $\partial E/\partial x$  и обращающихся в нуль при  $x \rightarrow \pm \infty$ .

Доказательство леммы сводится к доказательству существования предела

$$A(E) = \lim_{a \rightarrow -\infty} A_a(E) = \lim_{a \rightarrow -\infty} \left\{ \int_a^x \int_{-\infty}^{\infty} [f(x_0, v_0) - N(v)] dv dx' \right\}$$

с помощью свойств а), б), в) преобразований (7) — (7') и предположений (4), (5) о функции  $f$ .

Попутно доказывается, что формула для  $A(E)$  может быть преобразована к виду

$$A(E) = -4\pi e \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\frac{x-x_0}{t}} [f(x_0, v_0) - N(v_0)] dv_0 dx_0 + \iint_{\omega_E(x, t)} f(x_0, v_0) dv_0 dx_0 \right\} \quad (9)$$

Здесь  $\omega_E(x, t)$  — цепочка областей, лежащих между прямой  $x_0 = x - v_0 t$  и образом линии  $x' = x$  при преобразовании (7'). Если ввести на прямой  $x_0 = x - v_0 t$  направление таким образом, что полуплоскость, содержащая  $x_0 = -\infty$ , при обходе находится слева, то  $\tilde{f}$  означает, что у  $f$  надо брать знак плюс, если заданная область из цепочки лежит справа от этой прямой, и знак минус в противном случае.

Формула (9) и утверждения а), б) и в) позволяют доказать следующие простые свойства оператора  $A(E)$ :

1°. Оператор  $\mathcal{E} = A(E)$  переводит функцию  $E \in W$  (через  $W$  обозначено множество функций, удовлетворяющих условиям леммы) в функцию  $\mathcal{E}$  такую, что  $\lim_{x \rightarrow \pm \infty} \mathcal{E} = 0$ .

2°. Производные  $\partial \mathcal{E} / \partial t$ ,  $\partial \mathcal{E} / \partial x$  для любой функции  $E \in W$  существуют и удовлетворяют неравенствам

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} \right| &< C_1(t) \int_0^t \max_x |E| dt + C_2(t), \\ \left| \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} \right| &< C_1(t) \int_0^t \max_x |E| dt + C_2(t), \end{aligned} \quad (10)$$

где  $C_1(t) > 0$  и  $C_2(t) > 0$  не зависят от  $E$ .

3°. Итерации оператора  $\mathcal{E} = A(E)$  равномерно ограничены для любой функции  $E \in W$  (т. е. все величины  $\mathcal{E}_n = A(\mathcal{E}_{n-1})$ ,  $\mathcal{E}_0 = E$  ограничены постоянной, не зависящей от  $n$ ). Доказательство основывается на неравенствах (10) и том факте, что  $\mathcal{E}_n|_{t=0} = \mathcal{E}_0|_{t=0}$ .

Пользуясь этими свойствами оператора  $A(E)$ , нетрудно доказать, что итерации  $\mathcal{E}_n$  сходятся к определенному пределу для любой функции  $E \in W$  и что не существует двух таких различных пределов. Доказательство основывается на неравенстве

$$\max_x |\mathcal{E}_{n+1} - \mathcal{E}_n| < M(t) \int_0^t \max_x |\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_{n-1}| dt,$$

которое может быть получено из формулы (9) при использовании доказанных выше вспомогательных утверждений ( $M(t)$  — ограниченная функция на любом конечном интервале  $(0, t)$ ). Если использовать 2°, b) и вернуться к переменным  $x, v$ , то легко видеть, что  $n(x_0(x, v, t), v_0(x, v, t))$  — непрерывная функция.

Полученные результаты можно сформулировать в виде следующей теоремы:

*Теорема. Решение задачи Коши для системы уравнений (1), (2) существует при любой непрерывной функции  $f(x, v) = n|_{t=0}$ , удовлетворяющей условиям (4), (5). Это решение единственно в классе функций  $W$ .*

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
1 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **16**, в. 7, 574 (1946). <sup>2</sup> И. Г. Петровский, Лекции по обыкновенным дифференциальным уравнениям, 1949.

П. П. КОРОВКИН

**О НАИЛУЧШЕМ ПРИБЛИЖЕНИИ ФУНКЦИЙ КЛАССА  $Z_2$   
НЕКОТОРЫМИ ЛИНЕЙНЫМИ ОПЕРАТОРАМИ**

(Представлено академиком В. И. Смирновым 6 IV 1959)

Предположим, что ряд  $\sum_{k=2}^{\infty} \varphi_k(r)$  абсолютно сходится в промежутке  $0 < r < 1$ . Положим

$$u_r(t) = \frac{1}{2} + r \cos t + \sum_{k=2}^{\infty} \varphi_k(r) \cos kt, \quad (1)$$

$$L_r(f, x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x+t) u_r(t) dt. \quad (2)$$

Если операторы  $L_r(f, x)$  положительны ( $u_r(t) \geq 0$ ,  $0 < r < 1$ ,  $-\pi \leq t \leq \pi$ ), то известно <sup>(1)</sup>, что соотношение

$$\lim_{r \rightarrow 1} L_r(f, x) = f(x)$$

выполняется равномерно для всякой функции  $f(x) \in C_{2\pi}$ .

Обозначим через  $Z_2$  класс периодических функций  $f(x)$ , для которых справедливо неравенство

$$|f(x+t) + f(x-t) - 2f(x)| \leq t^2.$$

Пусть

$$a_r = \sup_{f(x) \in Z_2} \max_{-\pi \leq x \leq \pi} |L_r(f, x) - f(x)|.$$

Число  $a_r$  зависит от функции  $u_r(t)$ . Рассмотрим все возможные функции  $u_r(t)$  (последовательности  $\{\varphi_k(r)\}$ ) и положим

$$b_r = \inf a_r.$$

Числом  $b_r$  характеризуется наилучший порядок приближения функций класса  $Z_2$  операторами (2).

**Теорема 1.** Справедливо равенство

$$\lim_{r \rightarrow 1} \frac{b_r}{1-r} = 1.$$

**Доказательство.** Функция  $\varphi(x) = 1 - \cos x \in Z_2$  и

$$L_r(\varphi, 0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (1 - \cos t) u_r(t) dt = 1 - r.$$



Следовательно,

$$a_r \geq |L_r(\varphi, 0) - \varphi(0)| = 1 - r, \quad b_r \geq 1 - r, \\ \lim_{r \rightarrow 1} \frac{b_r}{1 - r} \geq 1. \quad (3)$$

Для доказательства обратного соотношения положим

$$v_r(t) = \frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} r^{k^2} \cos kt, \quad (4)$$

$$A_r(f, x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x+t) v_r(t) dt. \quad (5)$$

Из формул Якоби <sup>(2)</sup>

$$v_r(t) + \frac{1}{2} = \prod_{n=0}^{\infty} (1 - r^{2n+2}) (1 + 2r^{2n+1} \cos t + r^{4n+2}),$$

$$v_r(\pi) = \frac{1}{2} \prod_{n=1}^{\infty} \frac{1 - r^n}{1 + r^n}$$

следует положительность функций  $v_r(t)$ . Учитывая это и то, что

$$\lim_{r \rightarrow 1} \frac{1 - r^{2^2}}{1 - r} = 4,$$

мы, как и в случае теоремы 1 из <sup>(3)</sup>, легко покажем, что для операторов  $A_r(f, x)$  справедливо соотношение

$$A_r(f, x) - f(x) = (1 - r) D_2 f(x) + o(1 - r), \quad (6)$$

где  $f(x)$  — любая ограниченная функция, имеющая в точке  $x$  вторую обобщенную производную. Так как

$$A_r(f, x) - f(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{f(x+t) + f(x-t) - 2f(x)}{2} v_r(t) dt,$$

то

$$|A_r(f, x) - f(x)| \leq \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{t^2}{2} v_r(t) dt = A_r\left(\frac{t^2}{2}, 0\right),$$

если только  $f(x) \in Z_2$ . Следовательно,

$$a_r \leq A_r\left(\frac{t^2}{2}, 0\right), \quad b_r \leq A_r\left(\frac{t^2}{2}, 0\right).$$

Учитывая это и равенство (6), получим

$$b_r \leq (1 - r) D_2 \frac{t^2}{2} \Big|_{t=0} + o(1 - r) = 1 - r + o(1 - r),$$

$$\overline{\lim}_{r \rightarrow 1} \frac{b_r}{1 - r} \leq 1.$$

Этим завершено доказательство теоремы.

Из хода доказательства теоремы следует, что операторы  $A_r(f, x)$  составляют асимптотически наилучшее приближение в классе  $Z_2$ . Легко проверить, что для операторов Пуассона  $P_r(f, x)$  имеет место равенство

$$\lim_{r \rightarrow 1} \frac{\sup_{f(x) \in Z_2} \max |P_r(f, x) - f(x)|}{1 - r} = 4 \ln 2,$$

т. е. операторы Пуассона аппроксимируют класс  $Z_2$  примерно в три раза медленнее операторов  $A_r(f, x)$ .

Изучим теперь порядок приближения операторами  $A_r(f, x)$  более широкого класса функций. С этой целью обозначим через  $Z_1$  класс периодических функций  $f(x)$ , для которых

$$|f(x+t) + f(x-t) - 2f(x)| \leq 2|t|.$$

Положим

$$a_r = \sup_{f(x) \in Z_1} \max_{-\pi \leq x \leq \pi} |A_r(f, x) - f(x)|.$$

**Теорема 2.** *Справедливо равенство*

$$\lim_{r \rightarrow 1} \frac{a_r}{\sqrt{1-r}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}. \quad (7)$$

**Доказательство.** Так как

$$A_r(f, x) - f(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{f(x+t) + f(x-t) - 2f(x)}{2} v_r(t) dt$$

и  $f(x) \in Z_1$ , то

$$|A_r(f, x) - f(x)| \leq \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |t| v_r(t) dt.$$

Знак равенства здесь имеет место для периодической функции  $\theta(x)$ , которая на основном периоде совпадает с функцией  $|x|$ . Так как функция  $\theta(x) \in Z_1$ , то

$$a_r = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |t| v_r(t) dt = \frac{\pi}{2} - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^{(2k+1)^2}}{(2k+1)^2} = \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1 - r^{(2k+1)^2}}{(2k+1)^2}. \quad (8)$$

Остается заметить, что функция  $1 - r^{(2x+1)^2} / (2x+1)^2$  убывает на множестве  $x \geq 0$ , и поэтому

$$a_r = \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{1 - r^{(2x+1)^2}}{(2x+1)^2} dx + \frac{4}{\pi} \theta_r(1-r), \quad 0 < \theta_r < 1. \quad (9)$$

Положив  $y = 2x+1$  и проинтегрировав по частям, найдем

$$\begin{aligned} a_r &= \frac{2}{\pi} \int_1^{\infty} \frac{1 - r^{y^2}}{y^2} dy + O(1-r) = \frac{2}{\pi} (1-r) + \frac{4 \ln \frac{1}{r}}{\pi} \int_1^{\infty} r^{y^2} dy + O(1-r) = \\ &= \frac{4 \ln \frac{1}{r}}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-y^2 \ln \frac{1}{r}} dy + O(1-r) = \\ &= \frac{4 \ln \frac{1}{r}}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{\ln \frac{1}{r}}} + O(1-r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1-r} + O(1-r). \end{aligned}$$

Отсюда следует теорема 2.

Московский городской педагогический институт  
им. В. П. Потемкина

Поступило  
1 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. П. Коровкин, ДАН, 90, № 6 (1953). <sup>2</sup> И. М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, 1948, стр. 378—379. <sup>3</sup> П. П. Коровкин, Усп. матем. наук, 23, в. 6 (1958).

Л. М. ЛИХТАРНИКОВ и В. П. МЯКИШЕВ

# РЕШЕНИЕ ОДНОГО КЛАССА ИНТЕГРО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С ЧАСТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ МЕТОДОМ ФУРЬЕ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 8 IV 1959)

В ряде работ М. И. Разовского <sup>(1)</sup> метод Фурье используется для решения интегро-дифференциальных уравнений, к которым сводится изучение механических, электромагнитных и тепловых процессов с учетом влияния последствий.

Уравнения, рассмотренные в работах М. И. Разовского, содержат лишь линейный интеграл с переменным верхним пределом интегрирования. Это положение позволяет легко разделить переменные и свести интегро-дифференциальное уравнение с частными производными к двум уравнениям с обыкновенными производными, одно из которых дифференциальное, а второе интегро-дифференциальное. Подход Разовского оказывается неприменимым, если уравнение содержит кратный интеграл. В настоящей заметке дается другой способ решения интегро-дифференциальных уравнений методом Фурье. Изложим его применительно к уравнениям, содержащим кратные интегралы.

Рассмотрим уравнение

$$L[u] = f(x, t) + \lambda \iint_{(D)} k(x, t; z, \sigma) M[u] dz d\sigma \quad (1)$$

при начальных условиях

$$u(x, 0) = \varphi(x), \quad u'_t(x, 0) = \psi(x) \quad (2)$$

и краевых условиях

$$a_0 u(a, t) + b_0 u'_x(a, t) = 0, \quad a_0 u(b, t) + b_1 u'_x(b, t) = 0. \quad (3)$$

Здесь  $L[u] = A(t) \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + B(t) \frac{\partial u}{\partial t} + C(x) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D(x) \frac{\partial u}{\partial x} + [E_1(t) + E_2(x)] u$ ,  $M[u] = a(z, \sigma) \frac{\partial u}{\partial z} + b(z, \sigma) \frac{\partial u}{\partial \sigma} + c(z, \sigma) u$ , т. е. линейные дифференциальные операторы, причем оператор  $L[u]$  гиперболического типа. Область  $(D)$  — прямоугольник  $a \leq x \leq b$ ,  $0 \leq t \leq t_0$ . Функции  $A(t)$ ,  $B(t)$ ,  $E_1(t)$ ,  $C(x)$ ,  $D(x)$ ,  $E_2(x)$ ,  $\varphi(x)$ ,  $\psi(x)$ ,  $f(x, t)$ ,  $a(z, \sigma)$ ,  $b(z, \sigma)$ ,  $c(z, \sigma)$ ,  $k(x, t; z, \sigma)$  непрерывны для  $a \leq x \leq b$ ,  $0 \leq t \leq t_0$ ,  $a \leq z \leq b$ ,  $0 \leq \sigma \leq t_0$ ;  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $a_1$ ,  $b_1$  — постоянные;  $\lambda$  — параметр.

Предположим, что функции  $k(x, t; z, \sigma)$  и  $f(x, t)$  представимы рядами

$$k(x, t; z, \sigma) = \sum_{n=1}^{\infty} L_n(t, z, \sigma) X_n(x), \quad (4)$$

$$f(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n(t) X_n(x), \quad (5)$$



которые сходятся равномерно и дифференцируемы дважды по переменным  $x$  и  $t$ .

Положим

$$\lambda \iint_{(D)} k(x, t; z, \sigma) M[u] dz d\sigma = Q(x, t). \quad (6)$$

Тогда уравнение (1) примет вид

$$L[u] = f(x, t) + Q(x, t), \quad (7)$$

а функция

$$Q(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n(t) X_n(x), \quad \text{где} \quad \alpha_n(t) = \lambda \iint_{(D)} L_n(t, z, \sigma) M[u] dz d\sigma. \quad (8)$$

Рассмотрим схему решения задачи, предполагая, что все ряды, которыми мы будем пользоваться, сходятся абсолютно и равномерно и дифференцируемы дважды. Будем искать решение уравнения (7) в форме

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} X_n(x) T_n(t). \quad (9)$$

Подставим ряды функций  $Q(x, t)$ ,  $f(x, t)$  и  $u(x, t)$  в уравнение (7). Приравняв слагаемые с одинаковыми индексами и разделив переменные придем к уравнениям

$$A(t) T_n''(t) + B(t) T_n'(t) + E_1(t) T_n(t) - \mu_n T_n(t) = \alpha_n(t) + \beta_n(t), \quad (10)$$

$$C(x) X_n''(x) + D(x) X_n'(x) + E_2(x) X_n(x) + \mu_n X_n(x) = 0. \quad (11)$$

Как известно, уравнение (11) может быть приведено к самосопряженному виду

$$[p(x) X_n'(x)]' - q(x) X_n(x) + \mu_n r(x) X_n(x) = 0. \quad (12)$$

Пусть коэффициенты  $C(x)$ ,  $D(x)$  и  $E_2(x)$  уравнения (1) таковы, что уравнение (12) есть уравнение Штурма — Лиувилля, что в нем  $p(x) > 0$ ,  $q(x) \leq 0$ ,  $r(x) \geq 0$ . Согласно краевым условиям (3) решение уравнения (12) должно удовлетворять краевым условиям:

$$a_0 X_n(a) + b_0 X_n'(a) = 0, \quad a_1 X_n(b) + b_1 X_n'(b) = 0. \quad (13)$$

При этом фундаментальная система функций  $\{X_n(x)\}$  будет ортонормальной на сегменте  $[a, b]$  с весом  $r(x)$ .

Рассмотрим уравнение (10). Пусть соответствующее однородное уравнение имеет линейно независимые решения  $T_{n1}(t)$  и  $T_{n2}(t)$ . Тогда решение неоднородного уравнения (10) может быть найдено методом вариации произвольной постоянной в виде

$$T_n(t) = \sum_{i=1}^2 C_{ni} T_{ni}(t) + \int_0^t H_n(\eta, t) [\alpha_n(\eta) + \beta_n(\eta)] d\eta. \quad (14)$$

где  $H(\eta, t) = \frac{T_{n1}(\eta) T_{n2}(t) - T_{n1}(t) T_{n2}(\eta)}{\Delta(\eta)}$ ;  $\Delta(\eta)$  — определитель Вронского функций  $T_{n1}(t)$  и  $T_{n2}(t)$  а поэтому не равен нулю;  $C_{n1}$ ,  $C_{n2}$  — произвольные постоянные.

Запишем начальные условия (2) в виде

$$u(x, 0) = \varphi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \gamma_n X_n(x), \quad u_t'(x, 0) = \psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \delta_n X_n(x). \quad (15)$$

$$\text{Здесь, очевидно, } \gamma_n = \int_a^b r(x) \varphi(x) X_n(x) dx, \quad \delta_n = \int_a^b r(x) \psi(x) X_n(x) dx.$$

В силу равенств (9), (15) имеем  $T_n(0) = \gamma_n$ ,  $T_n'(0) = \delta_n$ . Поэтому из равенства (14) для произвольных постоянных получаем систему

$$C_{n1}T_{n1}(0) + C_{n2}T_{n2}(0) = \gamma_n, \quad C_{n1}T_{n1}'(0) + C_{n2}T_{n2}'(0) = \delta_n,$$

которая однозначно разрешима относительно  $C_{n1}$  и  $C_{n2}$ , так как ее определитель есть определитель Вронского, составленный из линейно независимых решений однородного дифференциального уравнения. Функция  $Q(x, t)$  неизвестна, а поэтому неизвестны функции  $\alpha_n(t)$  и  $T_n(t)$ .

Определим общий член ряда (9)  $\varphi_n(x, t) = X_n(x)T_n(t)$ , содержащий неизвестную функцию  $T_n(t)$ . С этой целью рассмотрим равенство (6), которое в силу равенств (4) и (8) может быть записано так:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n(t) X_n(x) = \lambda \iint_{(D)} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} L_n(t, z, \sigma) X_n(x) \right] M[u] dz d\sigma.$$

После элементарных преобразований с учетом равенства (14) относительно функции  $\varphi_n(x, t)$  получим уравнение:

$$\varphi_n(x, t) = f_n(x, t) + \lambda \iint_{(D)} P_n(x, t; z, \sigma) M[u] dz d\sigma, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \text{где } f_n(x, t) &= X_n(x) \left[ \sum_{i=1}^2 C_{ni} T_{ni}(t) + \int_0^t H_n(\eta, t) \beta_n(\eta) d\eta \right], \quad P_n(x, t; z, \sigma) = \\ &= X_n(x) \int_0^t L_n(\eta, z, \sigma) H_n(\eta, t) d\eta. \end{aligned}$$

Суммируя равенство (16) по всем  $n$  от  $n=1$  до  $n=\infty$ , относительно функции  $u(x, t)$  приходим к уравнению

$$u(x, t) = F(x, t) + \lambda \iint_{(D)} P(x, t; z, \sigma) M[u] dz d\sigma, \quad (17)$$

где  $F(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(x, t)$ ,  $P(x, t; z, \sigma) = \sum_{n=1}^{\infty} P_n(x, t; z, \sigma)$ . Положим  $M[u(x, t)] = \Phi(x, t)$ ,  $M[F(x, t)] = \omega(x, t)$ ,  $M[P(x, t; z, \sigma)] = N(x, t; z, \sigma)$ . Тогда из уравнения (17) относительно функции  $\Phi(x, t)$  получим линейное интегральное уравнение второго рода типа Фредгольма

$$\Phi(x, t) = \omega(x, t) + \lambda \iint_{(D)} N(x, t; z, \sigma) \Phi(z, \sigma) dz d\sigma. \quad (18)$$

Решив уравнение (18) и подставив его решение в равенство (17), найдем неизвестную функцию  $u(x, t)$ . Решение уравнения (18), как известно, существенным образом зависит от параметра  $\lambda$ . Ограничимся случаем, когда определитель Фредгольма  $D(\lambda)$  ядра  $N(x, t; z, \sigma)$  не равен нулю. Этот случай будет иметь место, по крайней мере, для малых значений параметра  $\lambda$ . Пусть резольвента ядра  $N(x, t; z, \sigma)$  есть функция  $R(x, t; z, \sigma; \lambda)$ .

Решение уравнения (18) запишется в виде

$$\Phi(x, t) = \omega(x, t) + \lambda \iint_{(D)} R(x, t; z, \sigma; \lambda) \omega(z, \sigma) dz d\sigma. \quad (19)$$

Тогда искомая функция  $u(x, t)$ , согласно равенству (17), найдется так:

$$u(x, t) = F(x, t) + \quad (20)$$

$$+ \lambda \iint_{(D)} P(x, t; z, \sigma) \left[ \omega(z, \sigma) + \lambda \iint_{(D)} R(z, \sigma; z_1, \sigma_1; \lambda) \omega(z_1, \sigma_1) dz_1 d\sigma_1 \right] dz d\sigma.$$

Проведем обоснование метода Фурье для случая, когда  $D(\lambda) \neq 0$ . Для упрощения дальнейших рассуждений ограничимся рассмотрением краевых условий

$$X_n(a) = 0, \quad X_n(b) = 0. \quad (21)$$

Предположим, что функции, входящие в уравнение (1) и условия (2), удовлетворяют всем условиям, которые необходимы, чтобы имело место обоснование метода Фурье для уравнения  $L[u] = 0$  при условиях (2) и (21), изложенное в книге <sup>(2)</sup>.

Согласно наложенным на функцию  $f(x, t)$  условиям ряд (5) и ряды, полученные из него двукратным дифференцированием, сходятся абсолютно и равномерно. Учитывая структуру функций  $f_n(x, t)$ , можем сказать следующее: как показано в книге И. Г. Петровского <sup>(2)</sup>, ряд с общим членом

$$X_n(x) \sum_{i=1}^2 C_{ni} T_{ni}(t) \quad (22)$$

сходится абсолютно и равномерно и его можно дважды почленно дифференцировать и интегрировать. Так как функция  $H_n(\eta, t)$  по своей структуре ограничена, то  $|H_n(\eta, t)| < H$ , где  $H$  — некоторая постоянная. Поэтому справедливо неравенство

$$\max \left| X_n(x) \int_0^t H_n(\eta, t) \beta_n(\eta) d\eta \right| \leq H t_0 \max |\beta_n(\eta) X_n(x)|.$$

Но выражение  $\beta_n(\eta) X_n(x)$  является общим членом ряда для функции  $f(x, \eta)$ , который по условию сходится абсолютно и равномерно. Следовательно, будет сходиться абсолютно и равномерно ряд с общим членом

$$X_n(x) \int_0^t H_n(\eta, t) \beta_n(\eta) d\eta, \quad (23)$$

а также и ряд с общим членом  $f_n(x, t)$ , как сумма двух абсолютно и равномерно сходящихся рядов с общими членами (22) и (23). Легко видеть, что этот ряд допускает двукратное почленное дифференцирование по обоим переменным, а поэтому абсолютно и равномерно сходится ряд с общим членом  $M[f_n(x, t)]$ .

Сходимость ряда с общим членом  $P_n(x, t; z, \sigma)$  и его дифференцируемость дважды по переменным  $x$  и  $t$  доказываются аналогично.

Таким образом, функция  $u(x, t)$ , найденная в форме (20), представляется абсолютно и равномерно сходящимся рядом, который дифференцируем дважды по переменным  $x$  и  $t$ .

Иркутский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
13 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Разовский, Изв. Днепропетровск. горн. инст., **21**, 218 (1952).
- <sup>2</sup> И. Г. Петровский, Лекции об уравнениях с частными производными, 1950.



Л. И. РОЗНОЭР

# О ДОСТАТОЧНЫХ УСЛОВИЯХ ОПТИМАЛЬНОСТИ

(Представлено академиком Л. С. Понтрягиным 8 I 1959)

В теории автоматического управления все большее значение приобретает проблема создания систем, оптимальных с точки зрения того или иного критерия (времени регулирования, производительности, затраты энергии и т. п.). Принцип максимума Л. С. Понтрягина, сформулированный <sup>(1)</sup> и доказанный <sup>(2)</sup> сначала для случая оптимизации по времени, а затем распространенный <sup>(3)</sup> на функционалы более общего вида, устанавливает необходимые условия оптимальности для широкого класса вариационных задач, возникающих в теории оптимальных систем. В настоящей работе, во многих отношениях использующей идеи, выдвинутые в <sup>(1)</sup> и развитые в <sup>(2,3)</sup>, устанавливаются некоторые достаточные условия оптимальности в одной вариационной проблеме, к которой сводится ряд задач теории автоматического регулирования (в частности, различные варианты задачи Б. В. Булгакова <sup>(4,5)</sup> о накоплении возмущений в динамических системах).

1<sup>0</sup>. Постановка задачи. Рассматривается движение точки  $n$ -мерного фазового пространства  $x = (x_1, \dots, x_n)$ , описываемое системой дифференциальных соотношений

$$\dot{x} = f(x, u, t), \quad (1)$$

где  $f = (f_1, \dots, f_n)$ ,  $u = (u_1, \dots, u_r)$ . Назовем переменный вектор  $u(t) = (u_1(t), \dots, u_r(t))$  управлением <sup>(1)</sup>. За класс допустимых управлений примем класс кусочно-непрерывных вектор-функций  $u(t)$ , изменяющихся на некотором фиксированном замкнутом множестве  $U$   $r$ -мерного пространства  $R(u_1, \dots, u_r)$ . Функции  $f_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) будем считать непрерывными по совокупности аргументов  $(x, u, t)$  и имеющими непрерывные частные производные до второго порядка включительно по аргументам  $(x, u)$ .

Ставится следующая задача: при фиксированном начальном положении точки  $x(T_0) = x^0$  выбрать управление  $u(t) \in U$  таким образом, чтобы сумма  $S \equiv \sum_1^n c_i x_i(T)$  в заданный момент времени  $t = T$  принимала минимальное (максимальное) значение.

Управление, доставляющее минимум (максимум) функционалу  $S$ , назовем min-оптимальным (max-оптимальным) по  $S$ .

2<sup>0</sup>. Приращение функционала при изменении управления. Введем вектор  $p(t) = (p_1(t), \dots, p_n(t))$  и функцию  $H(x, p, u, t)$ , связанные условиями <sup>(1)</sup>:

$$H \equiv \sum_1^n p_s f_s(x, u, t), \quad (2)$$

$$\dot{p}_i = - \sum_1^n p_s \frac{\partial f_s}{\partial x_i}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3)$$

Систему (1), (3) с помощью (2) запишем в виде (1):

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Вектор  $p(t)$  однозначно определяется из (4), если задано управление  $u(t)$  и соответствующие граничные условия.

Из (2), (4) следует равенство

$$I(x, p, u) \equiv \int_{T_0}^T \left[ \sum_1^n p_i \dot{x}_i - H(x, p, u, t) \right] dt = 0, \quad (5)$$

справедливое, если выполнено (4), при произвольных управлениях и граничных условиях. Выберем некоторое управление  $u(t) \in U$  и рассмотрим его приращение  $\delta u(t)$ . Пусть  $x(t)$ ,  $p(t)$  — решение системы (4) при управлении  $u(t)$  и некоторых граничных условиях, а  $x(t) + \delta x(t)$ ,  $p(t) + \delta p(t)$  — решение системы (4) при управлении  $u(t) + \delta u(t)$  при тех же граничных условиях. Рассмотрим разность  $\Delta \equiv I(x + \delta x, p + \delta p, u + \delta u) - I(x, p, u)$ , причем всегда  $\Delta = 0$ . Соответствующие выкладки, использующие (4), приводят к следующему выражению для  $\Delta$ :

$$\Delta = \sum_1^n \left[ p_i(t) + \frac{1}{2} \delta p_i(t) \right] \delta x_i(t) \Big|_{T_0}^T - \int_{T_0}^T [H(x, p, u + \delta u, t) - H(x, p, u, t)] dt - \eta. \quad (6)$$

Здесь  $\eta = \eta_1 + \eta_2$  и

$$\eta_1 = \frac{1}{2} \int_{T_0}^T \sum_1^{2n} \left[ \frac{\partial H(y, u + \delta u, t)}{\partial y_s} - \frac{\partial H(y, u, t)}{\partial y_s} \right] \delta y_s dt, \quad (7)$$

$$\eta_2 = \frac{1}{2} \int_{T_0}^T \sum_{q, s=1}^{2n} \left[ \frac{\partial^2 H(y + \vartheta_1 \delta y, u + \delta u, t)}{\partial y_s \partial y_q} - \frac{\partial^2 H(y + \vartheta_2 \delta y, u + \delta u, t)}{\partial y_s \partial y_q} \right] \delta y_s \delta y_q dt,$$

где  $0 < \vartheta_1 < 1$ ,  $0 < \vartheta_2 < 1$  и для сокращения введен вектор  $y = (y_1, \dots, y_{2n})$  ( $x_i = y_i$ ,  $p_i = y_{n+i}$ ,  $i = 1, \dots, n$ ).

Зафиксируем в качестве граничных условий для (4) величины

$$x_i(T_0) = x_i^0, \quad p_i(T) = -c_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (8)$$

потребовав тем самым, чтобы  $\delta x_i(T_0) = \delta p_i(T) = 0$ . Тогда, принимая во внимание, что  $\Delta = 0$ , получим из (6)

$$\delta S \equiv \sum_1^n c_i \delta x_i(T) = - \int_{T_0}^T [H(x, p, u + \delta u, t) - H(x, p, u, t)] dt - \eta. \quad (9)$$

Оценим остаточный член в (9). Пусть приращение  $\delta u(t)$  отлично от нуля лишь на отрезке  $[t_1, t_2] \in [T_0, T]$  ( $t_2 - t_1 = \tau$ ). Имеет место следующая оценка для приращения решения системы (4) при граничных условиях типа (8):

$$|\delta y_s(t)| \leq M \sum_{t_1}^{t_2} \sum_1^r |\delta u_k(z)| dz, \quad s = 1, \dots, 2n, \quad t \in [T_0, T], \quad (10)$$

где  $M$  — константа, не зависящая от  $t_1, t_2$  и  $\delta u(z)$ . Из (10) легко следует для  $\gamma$ :

$$|\gamma| \leq C \tau \int_{t_1}^{t_2} \sum_{k=1}^r \delta u_k^2(t) dt, \quad (11)$$

где  $C$  — константа, также не зависящая от  $t_1, t_2, \delta u(t)$ .

3°. Определения. Пусть  $[T_1, T_2]$  — отрезок, принадлежащий  $[T_0, T]$  (или, быть может, совпадающий с последним). Управление  $u(t) \in U$  мы будем называть *min-оптимальным* (макс-оптимальным) по  $S$ :

1) в малом на отрезке  $[T_1, T_2]$ , если существует такое достаточно малое число  $\varepsilon$ , что функционал  $S$  достигает на  $u(t)$  наименьшего (наибольшего) значения среди значений на всех тех управлениях  $u(t) + \delta u(t) \in U$ ,

для которых  $\max_{t \in [T_1, T_2]} \sum_{k=1}^r |\delta u_k(t)| \leq \varepsilon$  и  $\delta u(t) = 0$  вне отрезка  $[T_1, T_2]$ ;

2) на малых участках отрезка  $[T_1, T_2]$ , если существует такое достаточно малое число  $\tau$ , что функционал  $S$  достигает на  $u(t)$  наименьшего (наибольшего) значения среди значений на всех тех управлениях  $u(t) + \delta u(t) \in U$ , для которых  $\delta u(t) = 0$  вне отрезка  $[t_1, t_2] \in [T_1, T_2]$ , произвольного, но такого, что  $t_2 - t_1 \leq \tau$ ;

3) в малом на малых участках отрезка  $[T_1, T_2]$ , если существует такая пара достаточно малых чисел  $\varepsilon, \tau$ , что функционал  $S$  достигает на  $u(t)$  наименьшего (наибольшего) значения среди значений на всех тех управлениях  $u(t) + \delta u(t) \in U$ , для которых  $\delta u(t) = 0$  вне отрезка  $[t_1, t_2] \in [T_1, T_2]$ , произвольного, но такого, что  $t_2 - t_1 \leq \tau$ , и, кроме того,

$$\max_{t \in [t_1, t_2]} \sum_{k=1}^r |\delta u_k(t)| \leq \varepsilon.$$

4°. Условие максимума. Пусть  $u(t) \in U$  — некоторое управление, определенное на  $[T_0, T]$ , а  $x(t), p(t)$  — решение системы (4) с граничными условиями (8) при управлении  $u(t)$ . Мы будем говорить, что управление  $u(t)$  удовлетворяет условию максимума (минимума) на  $[T_0, T]$ , если функция  $G(u, t) \equiv H(x(t), p(t), u, t)$  достигает абсолютного максимума (минимума) по  $u = (u_1, \dots, u_r)$  на множестве  $U$  при  $u = u(t)$  и произвольном  $t \in [T_0, T]$ .

Необходимость условия максимума (минимума) для min-оптимальности (макс-оптимальности) управления  $u(t)$  легко доказывается на основании формул (9) и (11) (рассматриваются приращения  $\delta u(t)$  с достаточно малым  $\tau$ )\*.

5°. Теорема 1. Пусть управление  $u(t)$  удовлетворяет условию максимума (минимума) на отрезке  $[T_0, T]$ , а  $[T_1, T_2]$  — некоторый отрезок, принадлежащий  $[T_0, T]$  (или, быть может, совпадающий с последним).

Тогда:

1) Если существует такая постоянная  $A > 0$ , что неравенство

$$|H(x(t), p(t), u(t) + v, t) - H(x(t), p(t), u(t), t)| > A \sum_{k=1}^r |v_k|$$

выполняется для любого  $t \in [T_1, T_2]$  и произвольного достаточно малого  $v = (v_1, \dots, v_r)$ ,  $u + v \in U$ , то управление  $u(t)$  min-оптимально (макс-оптимально) по  $S$  в малом на отрезке  $[T_1, T_2]$ .

\* Необходимость условия максимума (минимума) легко следует также из принципа максимума Л. С. Понтрягина<sup>(3)</sup>.



2) Если существует такая постоянная  $B > 0$ , что неравенство

$$|H(x(t), p(t), u(t) + v, t) - H(x(t), p(t), u(t), t)| > B \sum_{k=1}^r v_k^2$$

выполняется для любого  $t \in [T_1, T_2]$  и произвольного достаточно малого  $v$ ,  $u(t) + v \in U$ , то управление  $u(t)$  min-оптимально (max-оптимально) по  $S$  в малом на малых участках отрезка  $[T_1, T_2]$ .

3) Если выполнены условия пункта 2) настоящей теоремы, множество компактно и, кроме того,

$$H(x(t), p(t), u(t) + v; t) - H(x(t), u(t), t) \neq 0$$

при любом  $v \neq 0$ ,  $u(t) + v \in U$ , то управление  $u(t)$  min-оптимально (max-оптимально) по  $S$  на малых участках отрезка  $[T_1, T_2]$ .

Доказательство теоремы легко следует из (9) и (11).

6°. Линейные системы. Рассмотрим класс задач, для которых система (1) линейна по  $x$ :

$$\dot{x}_i = \sum_{s=1}^n a_{is}(t) x_s + \varphi_i(u_1, \dots, u_r, t) \quad i = 1, \dots, n. \quad (12)$$

Теорема 2. Необходимым и достаточным условием min-оптимальности (max-оптимальности) по  $S = \sum_{i=1}^n c_i x_i(T)$  управления  $u(t)$  для системы (12) является выполнение условия максимума (минимума).

Доказательство достаточности следует из того факта, что в (9)  $\eta = 0$ . Последнее нетрудно показать, имея в виду, что  $\partial^2 H / \partial x_q \partial x_s \equiv 0$ ,  $\partial^2 H / \partial p_q \partial p_s \equiv 0$ ,  $\partial^2 H / \partial p_q \partial x_s \equiv a_{qs}(t)$  и, наконец,  $\delta p_q(t) \equiv 0$  ( $q, s = 1, \dots, n$ ). Необходимость условия максимума (минимума) была отмечена в 4°.

Автор благодарит Р. В. Гамкрелидзе за ряд замечаний, сделанных при подготовке настоящей заметки к печати.

Институт автоматики и телемеханики  
Академии наук СССР

Поступило  
22 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Г. Болтянский, Р. В. Гамкрелидзе, Л. С. Понтрягин, ДАН, 10, № 1 (1956). <sup>2</sup> В. Г. Болтянский, ДАН, 119, № 6 (1958). <sup>3</sup> Р. В. Гамкрелидзе, ДАН, 123, № 2 (1958). <sup>4</sup> Б. В. Булгаков, ДАН, 51, № 5 (1946). Б. В. Булгаков, Колебания, М., 1954.

В. Н. СУДАКОВ

## ЛИНЕЙНЫЕ МНОЖЕСТВА С КВАЗИИНВАРИАНТНОЙ МЕРОЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 7 IV 1959)

Будут рассматриваться  $\sigma$ -конечные меры  $\mu$ , заданные на элементах некоторой  $\sigma$ -алгебры  $\mathfrak{B}_\mu$  подмножеств линейного пространства  $E$ . Предполагаем, что операции гомотетий и сдвигов не выводят за пределы  $\mathfrak{B}_\mu$ . Известно, что при широких предположениях на  $\mathfrak{B}_\mu$  инвариантность  $\mu$  относительно сдвигов влечет конечномерность  $E$ . Будет показано, что при естественных условиях уже инвариантность относительно сдвигов семейства  $\mathfrak{B}^0 \subset \mathfrak{B}_\mu$  нуль-множеств меры  $\mu$  (квазиинвариантность  $\mu$ ) позволяет сделать аналогичное заключение.

Достаточно ограничиться случаем конечных мер. Рассматриваемое линейное множество будет снабжаться различными топологиями; всегда будет существовать фундаментальная система измеримых окрестностей нуля. Если пространство при этом метризуемо и сепарабельно, отсюда следует измеримость всех открытых и замкнутых множеств.

Результаты настоящей работы относятся главным образом к мерам, которые определены на  $\sigma$ -алгебре  $\mathfrak{B}$ , содержащей достаточно богатый запас выпуклых множеств. Без такого ограничения справедливы теоремы:

**Теорема 1.** Пусть  $E$  — несепарабельное линейное метрическое пространство;  $\mu$  — конечная мера, определенная на  $\sigma$ -алгебре  $\mathfrak{B}_\mu$ , которая включает все сферы. Тогда  $\mu$  не квазиинвариантна.

Доказательство следует из того, что в предположении конечности  $\mu$  не может существовать несчетного множества дизъюнктивных множеств положительной меры.

**Теорема 2.** Пусть  $E$  — сепарабельное метрическое пространство;  $\mu$  — квазиинвариантная мера;  $\mathfrak{B}_\mu$  содержит сферы. Тогда  $E$  есть  $\sigma$ -прекомпакт (счетное объединение вполне ограниченных множеств).

Доказательство следует из теоремы Улама <sup>(1)</sup> и того, что линейная оболочка прекомпакта есть  $\sigma$ -прекомпакт. Как и в теореме 1, достаточно, чтобы  $\mu$  была определена на некоторой фундаментальной системе окрестностей нуля.

**Следствие.** В полном метрическом пространстве не может быть задана квазиинвариантная мера, определенная на некоторой фундаментальной системе окрестностей нуля.

В классе локально выпуклых пространств квазиинвариантной мерой, определенной на всех открытых множествах (или хотя бы на всех полупространствах), могут обладать лишь конечномерные пространства. Этот результат содержится в следующей теореме.

**Теорема 3.** Пусть  $\mu$  — конечная квазиинвариантная мера, заданная на  $\sigma$ -алгебре  $\mathfrak{B}_\mu$  подмножеств линейного пространства  $E$ , инвариантной относительно операций сдвигов и гомотетий. Пусть  $T$  — выпуклое уравновешенное множество положительной меры. Тогда  $T$  имеет конечный дефект, т. е.  $T = L + T'$ , где  $L$  — линейное множество конечного дефекта,  $T'$  — выпуклое (иными словами, пространство  $L = E / \bigcap_{\lambda > 0} \lambda T$  конечномерно).

В предположениях теоремы каждое выпуклое уравновешенное множество положительной меры необходимо поглощающее, и обратно, каждое измеримое выпуклое поглощающее множество имеет положительную меру. При доказательстве теоремы 3 используется лемма:

**Лемма.** Пусть  $E$  — нормированное сепарабельное пространство;  $\mu$  — конечная мера, определенная на всех замкнутых подмножествах  $E$ , причем никакое собственное линейное подпространство не имеет полной меры. Каждый элемент  $x \in E$  принадлежит линейной оболочке некоторого множества  $C_{\alpha_x}$ , являющегося пересечением всех замкнутых выпуклых уравновешенных множеств с мерой, не меньшей  $\alpha_x < \mu E$ .

Доказательство теоремы 3. Можно считать, что, объявив сепарабельное пространство  $\lambda T$  фундаментальной системой окрестностей нуля, получим сепарабельное нормированное пространство  $E_T$  (в случае неотделимости достаточно перейти к фактор-пространству). В силу леммы

$$E = \bigcup_{n=1}^{\infty} \mathcal{L}C_{\alpha_n},$$

где  $\alpha_n \nearrow \mu E$ , а  $\mathcal{L}X$  — нелинейная оболочка  $X$ . Все  $\mathcal{L}C_{\alpha_n}$  измеримы, и для некоторого  $n$  будет  $\mu C_{\alpha_n} > 0$ , а тогда  $C_{\alpha_n}$  поглощающее. Объявим  $C_{\alpha_n}$  новой сферой. По теореме Улама в новой топологии найдется замкнутый прекомпакт  $K$  достаточно большой меры. Легко проверить, что его замыкание в  $E_T$  по-прежнему прекомпактно. Очевидное включение  $K \supset C_{\alpha_n}$  обеспечивает прекомпактность  $C_{\alpha_n}$ , а с ней конечномерность пространства  $E$ . Теорема доказана.

**Следствие.** В линейном топологическом пространстве, имеющем бесконечномерное пространство линейных непрерывных функционалов, не существует  $\sigma$ -конечной квазиинвариантной меры, определенной на всех подпространствах.

Ленинградское отделение  
Математического института им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
25 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> J. C. Oxtoby, S. M. Ulam, Ann. of Math., 40, 560 (1939).



С. В. УСПЕНСКИЙ

# ОБ ОДНОЙ ВАРИАЦИОННОЙ ЗАДАЧЕ ГИЛЬБЕРТА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 10 IV 1959)

В настоящей работе обобщаются результаты С. М. Никольского <sup>(1,2)</sup>, относящиеся к решению одной вариационной задачи Гильберта в  $n$ -мерном пространстве  $R = R_n$  ( $n > 2$ ).

В  $R_n$  задается замкнутая, трижды непрерывно дифференцируемая поверхность  $\Lambda$ , на  $\Lambda$  определяются функции  $a(Q)$ ,  $b(Q)$  и  $\chi(Q)$ , где  $a \not\equiv 0$ ,  $a^2 + b^2 > 0$ ,  $a$  и  $b$  дважды непрерывно дифференцируемы, а  $\chi$  может быть подчинена более слабым ограничениям, которые, в частности, будут выполнены, если  $\chi$  имеет первые обобщенные производные и они в метрике  $L_2(\Lambda)$  удовлетворяют условию Гельдера степени  $1/2 + \varepsilon$  ( $\varepsilon > 0$ ).

Рассматривается класс  $\mathfrak{M}$  функций  $g$ , каждая из которых подчиняется следующим трем условиям:

$$\phi[g] = \int_R \left( \sum_{i,k=1}^n A_{ik}(P) \frac{\partial g}{\partial x_i} \frac{\partial g}{\partial x_k} + B(P) g^2 \right) dR < \infty; \quad (1)$$

$$ag_+ - bg_- = \chi \quad \text{на } \Lambda; \quad (2)$$

$$g|_\infty = \lim_{\rho \rightarrow \infty} g(Q, \rho) \approx 0. \quad (3)$$

Производные  $\partial g / \partial x_j$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ) понимаются в обобщенном смысле,  $A_{ik}(P)$  ( $P \in R_n$ ,  $i, k = 1, 2, \dots, n$ ) — непрерывно дифференцируемые и ограниченные функции на  $R_n$ ;  $B(P)$  — непрерывная, ограниченная и неотрицательная функция на  $R_n$ . Кроме того, предполагается существование константы  $\beta$ , не зависящей от  $\eta_k$  и  $P \in R_n$ , такой, что

$$\sum_{i,k=1}^n A_{ik}(P) \eta_i \eta_k > \beta \sum_{i=1}^n \eta_i^2. \quad (4)$$

Символы  $g_+$  и  $g_-$  обозначают, соответственно, предельные значения функции  $g$  изнутри и извне  $\Lambda$  по направлению нормалей к  $\Lambda$ . Из условий, наложенных на  $A_{ik}$ , следует существование интеграла Дирихле

$$D[g] = \int_R \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial g}{\partial x_i} \right)^2 dR,$$

что, как известно <sup>(3)</sup>, влечет существование  $g_+$   $g_-$  почти всюду на  $\Lambda$ .

Если  $P \in R_n$ , то мы считаем, что  $\rho$  — расстояние от  $P$  до начала координат, а  $Q$  — точка пересечения радиуса-вектора  $P$  с единичной сферой, имеющей центр в начале координат.

Ставится вопрос о существовании и свойствах функции, для которой имеет место минимум вариационной задачи

$$\min_{g \in \mathfrak{M}} \left[ \phi[g] - 2 \int_R f g dR \right], \quad (5)$$

где  $f$  — заданная функция такая, что

$$f(\rho + 1)^{1+\varepsilon} \in L_2(R) \quad (\varepsilon > 0).$$

Мы доказываем теоремы, представляющие собой обобщение соответствующих результатов С. М. Никольского (2).

**Теорема 1.** Среди функций  $g$  класса  $\mathfrak{M}$  существует и притом единственная функция  $U$ , для которой осуществляется минимум вариационной задачи (5). Функция  $U$  имеет на  $R - \Lambda$  вторые обобщенные производные, интегрируемые вместе со своим квадратом, удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$L[U] = - \sum_{i,k=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left( A_{ik} \frac{\partial U}{\partial x_k} \right) + BU = f. \quad (6)$$

**Теорема 2.** Следующие утверждения эквивалентны:

- а) функция  $U$  удовлетворяет условиям теоремы 1;
- б) функция  $U$  принадлежит классу  $\mathfrak{M}$ , является решением уравнения (6) и удовлетворяет на  $\Lambda$  краевому условию

$$b \left( \frac{\partial U}{\partial \nu} \right)_+ - a \left( \frac{\partial U}{\partial \nu} \right)_- = 0. \quad (7)$$

Здесь

$$\frac{\partial}{\partial \nu} = \frac{1}{\mu} \sum_{i,k=1}^n A_{ik} \cos(x_k, n) \frac{\partial}{\partial x_i},$$

$$\mu = \left[ \sum_{i=1}^n \left( \sum_{k=1}^n A_{ik} \cos(x_k, n) \right)^2 \right]^{1/2}.$$

Символы  $(\partial U / \partial \nu)_+$ ,  $(\partial U / \partial \nu)_-$  обозначают, соответственно, предельные значения  $\partial U / \partial \nu$  изнутри и извне  $\Lambda$  по направлению нормалей к  $\Lambda$ .

Рассматривается также вариационная задача (5) с нелинейными краевыми условиями; в этом случае (2) имеет вид

$$g_+ = F(g_-, Q) + \chi \quad \text{на } \Lambda. \quad (2')$$

Здесь функция  $F(y, Q)$  определена для точек  $Q \in \Lambda$ ,  $y \in (-\infty, +\infty)$  и имеет непрерывные частные производные до третьего порядка включительно по всем переменным, причем  $\partial F / \partial y$  и все ее частные производные ограничены при  $Q \in \Lambda$ ,  $y \in [-\infty, +\infty]$ .

Через  $\mathfrak{M}$  будем обозначать класс функций  $g$ , каждая из которых подчиняется условиям (1), (2') и (3).

**Теорема 3.** Среди функций  $g$  класса  $\mathfrak{M}$  существует функция  $U$ , для которой осуществляется минимум вариационной задачи (5).

Функция  $U$  является решением дифференциального уравнения (6) (в смысле теоремы 1) и удовлетворяет на  $\Lambda$  краевому условию

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \nu} \right)_- = F_y(U_-, Q) \left( \frac{\partial U}{\partial \nu} \right)_+. \quad (8)$$

Сформулируем некоторые леммы, которые использовались при доказательстве.

Лемма 1. Пусть функция  $f$  имеет обобщенные производные, причем  $D_{R_n}[f] < \infty$  ( $n > 2$ ). Тогда существует такая константа  $c$ , что после возможного видоизменения функции  $f$  на множестве  $n$ -мерной меры нуль

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} f(Q, \rho) \simeq c; \quad (9)$$

$$\int_{\sigma_\rho} (f - c)^2 d\sigma_\rho = o(\rho), \quad (10)$$

где  $\sigma_\rho$  — сфера радиуса  $\rho$  с центром в начале координат.

Лемма 2. Пусть  $g$  — произвольная ограниченная область пространства  $R = R_n$  ( $n > 2$ ). Тогда существует такая константа  $c_g$ , зависящая только от области  $g$ , что для любой функции  $f \in W_2^{(1)}(R)$  класса Соболева справедливо

$$\|f\|_{L_2(g)}^2 < c_g D_R[f]. \quad (11)$$

Лемма 3. Пусть  $g$  — ограниченная область и ее граница  $\Lambda \in C_2$ , и пусть  $\{f_n\}$  — последовательность функций, принадлежащих классу  $W_2^{(1)}(g)$  Соболева. Для каждой функции  $f_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), как известно, имеет смысл функция  $\psi_n = f_n|_\Lambda$  в смысле среднем, причем  $\psi_n \in L_2(\Lambda)$ . Тогда, если  $D[f_n] < k$  и  $\|f_n - f_m\|_{L_2(g)} \rightarrow 0$  при  $m, n \rightarrow \infty$ , то

$$\|\psi_n - \psi_m\|_{L_2(\Lambda)} \rightarrow 0, \quad n, m \rightarrow \infty. \quad (12)$$

В заключение выражаю искреннюю благодарность моему научному руководителю С. М. Никольскому за внимание и помощь в работе.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
2 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. М. Никольский, Матем. сборн., 33 (75), в. 2, 261 (1953). <sup>2</sup> С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., 22, № 5, 599 (1958). <sup>3</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа к математической физике, Л., 1950.



Д. К. ФАДДЕЕВ и А. И. СКОПИН

## К ДОКАЗАТЕЛЬСТВУ ОДНОЙ ТЕОРЕМЫ КАВАДА

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 11 IV 1959)

Группа нормального алгебраического  $p$ -расширения  $k$  локального поля  $k_0$ , имеющего степень  $n_0$  над  $R_p$  и содержащего корни степени  $p$  из единицы, может быть представлена в виде фактор-группы  $S/H$ , где  $S$  — свободная группа с  $\nu = n_0 + 2$  образующими,  $H$  — нормальный делитель  $S$  (см., например, (4)). Если все поля  $k$  содержатся в фиксированном расширении  $K$ , то между полями  $k$  и нормальными делителями  $H$  таким путем устанавливается взаимно-однозначное соответствие. В данной статье доказывается, что полям  $k$  соответствуют те и только те  $H$ , которые содержат фиксированное слово из  $S$  (при фиксировании  $K$ ). Этим дается более простой вывод результата (1).

1°. Рассмотрим сначала вопрос о том, какие возможны центральные расширения степени  $p$  поля  $k$ . Будем считать, что  $k$  содержит максимальное элементарное абелево расширение  $k_1$  поля  $k_0$ . Пусть группа  $k$  над  $k_0$  представлена в виде  $S/H$ . Обозначим через  $H'$  группу  $H^p[H, S]$ , где  $H^p$  и  $[H, S]$  порождаются соответственно элементами  $h^p$  и  $hsh^{-1}s^{-1}$  ( $h \in H$ ,  $s \in S$ ). Тогда имеется изоморфизм между всеми центральными расширениями степени  $p$  поля  $k$  и некоторыми характерами  $\chi$  элементарной абелевой группы  $A = H/H'$  (см. (2)). Изоморфизм соотносит характеру  $\chi$  расширение с фактор-системой  $\chi(a_{\sigma_1, \sigma_2})$ , где  $a_{\sigma_1, \sigma_2}$  — фактор-система расширения  $A$  до  $S/H'$ . При этом расширение поля  $k$  существует для тех и только тех характеров, для которых инвариант скрещенного произведения  $(k, \chi(a_{\sigma_1, \sigma_2}))$  равен единице. Группой Галуа этого расширения является  $S/H_\chi$ , где  $H_\chi$  — полный прообраз в  $H$  ядра характера  $\chi$  (3).

Пусть  $X$  — группа характеров  $A$ . Сопоставим характеру  $\chi$  из  $X$  инвариант  $(k, \chi(a_{\sigma_1, \sigma_2}))$ . Это сопоставление является гомоморфизмом группы  $X$  в группу корней  $p$ -й степени из единицы, т. е. характером группы  $X$ . Характерами группы  $X$  являются элементы  $A$ , значит, только что введенный характер есть некоторый элемент из  $A$  или слово  $w$ , редуцированное по  $H'$ . Характер  $\chi$  из  $X$  можно рассматривать как функцию на  $H$ , полагая  $\chi(h) = \chi(hH')$ , что и будет делаться в дальнейшем. Таким образом,  $(k, \chi(a_{\sigma_1, \sigma_2})) = \chi(w)$ . Проведенные рассуждения показывают, что  $\chi(w) = 1$  равносильно существованию центрального расширения степени  $p$  над  $k$ , группа которого эквивалентна расширению  $S/H_\chi$ .

Таким образом, любому  $k$  поставлено в соответствие вполне определенное (с точностью до множителя из  $H'$ ) слово  $w$ , принадлежащее  $H$ , так, что  $k$  погружаемо в расширение с группой  $S/H_\chi$ , где  $H \supset H_\chi \supset H'$ , и  $(H : H_\chi) = p$  в том и только в том случае, когда  $w \in H_\chi$ .

2°. Рассмотрим теперь для того же локального поля  $k$  два  $p$ -расширения  $k$  и  $K$ , причем  $k_0 \subset k \subset K$ . Пусть им соответствуют нормальные делители  $H$  и  $H_1$  свободной группы  $S$ , так что  $S \supset H \supset H_1$ . По изложенному выше полям  $k$  и  $K$  соответствуют слова  $w$  и  $W$ . В данном пункте будет доказано, что  $WH' = wH'$ , т. е. что слово, соответствующее полю  $K$ , может быть поставлено в соответствие любому нормальному подполю  $k$  этого поля.

Будем обозначать элементы из  $S/H$  буквами  $\sigma$ , а элементы из  $S/H_1$  буквами  $\tau$ . Через  $\sigma_\tau$  обозначим класс смежности группы  $S/H$ , содержащий элемент  $\tau$ . Тогда  $\sigma_{\tau_1} \sigma_{\tau_2} = \sigma_{\tau_1 \tau_2}$ . Пусть  $\tilde{\varphi}_\sigma$  — фиксированный набор представителей из классов смежности в разложении  $S/H'$  по  $H/H'$  и  $\varphi_\sigma$  — слова из  $S$ , соответствующие им при естественном гомоморфизме  $S$  на  $S/H'$ . Проводя аналогичное построение, мы получим слова  $\phi_\tau$  для расширения  $S/H_1$ . В разложении группы  $S$  по  $H_1$  элементы  $\varphi_{\sigma_\tau}$  и  $\phi_\tau$  попадают в один класс смежности, поэтому  $\varphi_{\sigma_\tau} = \phi_\tau \alpha_\tau$ , где  $\alpha_\tau \in H_1$ .

Построим элементы  $a_{\sigma_1, \sigma_2} = \varphi_{\sigma_1 \sigma_2}^{-1} \varphi_{\sigma_1} \varphi_{\sigma_2}$  и  $b_{\tau_1, \tau_2} = \phi_{\tau_1 \tau_2}^{-1} \phi_{\tau_1} \phi_{\tau_2}$ . При гомоморфизмах  $S$  на  $S/H'$  и  $S/H_1$  они являются прообразами фактор-систем соответствующих расширений. Пусть  $\chi$  любой характер из  $X$  в указанном в  $1^0$  смысле.

**Лемма.** Фактор-система  $\chi(a_{\sigma_{\tau_1}, \sigma_{\tau_2}})$  ассоциирована с  $\chi(b_{\tau_1, \tau_2})$ .

Действительно,  $a_{\sigma_{\tau_1}, \sigma_{\tau_2}} = \varphi_{\sigma_{\tau_1 \tau_2}}^{-1} \varphi_{\sigma_{\tau_1}} \varphi_{\sigma_{\tau_2}} = \alpha_{\tau_1 \tau_2}^{-1} \phi_{\tau_1 \tau_2}^{-1} \phi_{\tau_1} \phi_{\tau_2} \alpha_{\tau_1}^{\tau_2} \alpha_{\tau_2}$ , где  $\alpha_{\tau_1}^{\tau_2} = \phi_{\tau_2}^{-1} \alpha_{\tau_1} \phi_{\tau_2}$ , т. е.  $a_{\sigma_{\tau_1}, \sigma_{\tau_2}} = \alpha_{\tau_1 \tau_2}^{-1} b_{\tau_1, \tau_2} \alpha_{\tau_1}^{\tau_2} \alpha_{\tau_2}$ . Применяя характер  $\chi$  к обеим частям этого равенства, получим  $\chi(a_{\sigma_{\tau_1}, \sigma_{\tau_2}}) = \chi(b_{\tau_1, \tau_2}) \chi(\alpha_{\tau_1 \tau_2})^{-1} \chi(\alpha_{\tau_1}) \chi(\alpha_{\tau_2})$ , что и указывает на ассоциированность фактор-систем.

Доказанная лемма показывает, что ограничение характеров группы  $H$  на подгруппе  $H_1$ , содержащейся в  $H$ , приводит к подъему фактор-системы  $\chi(a_{\sigma_1, \sigma_2})$  в группе  $S/H$  до фактор-системы  $\chi(b_{\tau_1, \tau_2})$  в группе  $S/H_1$ .

**Теорема.**  $WH' = \omega H'$ .

Достаточно показать, что на  $W$  и  $\omega$  характеры из  $X$  принимают равные значения. Но, на основании леммы и известной редукционной теоремы из теории алгебр <sup>(3)</sup>, инварианты скрещенных произведений  $(K, \chi(b_{\tau_1, \tau_2}))$  и  $(k, \chi(a_{\sigma_{\tau_1}, \sigma_{\tau_2}}))$  равны. Характеры группы  $H$  являются также характерами группы  $H_1$ , и мы получаем  $\chi(W) = \chi(\omega)$  для любого  $\chi \in X$ .

$3^0$ . Построим над  $k_0$  последовательность  $p$ -расширений  $k_s$ ,  $s = 1, 2, \dots$ , так, чтобы  $k_s$  было максимальным элементарным абелевым расширением поля  $k_{s-1}$ , и обозначим через  $K$  расширение  $k_n$  при достаточно большом  $n$ . Группу  $K$  над  $k_0$  представим в виде  $S/H_1$ . Ясно, что  $p$ -длина этой группы равна  $n$ . (Под  $p$ -длиной группы  $G_0$  понимается длина нормального ряда  $G_0 \supset G_1 \supset \dots \supset G_n = 1$ , где  $G_{s+1} = G_s^p [G_s, G_s]$ .)

Подгруппу  $H$  свободной группы  $S$  будем называть отмеченной, если существует расширение  $k$  поля  $k_0$ , содержащееся в  $K$ , с группой  $S/H$ . В частности, отмеченной является группа  $S' = S^p [S, S]$ , так как ей принадлежит поле  $k_1$ . В п.  $2^0$  доказано, что все отмеченные группы содержат слово  $W$ , сопоставленное полю  $K$ . Докажем обратное. Пусть имеется подгруппа  $\bar{H}$  группы  $S$ , содержащаяся в  $S'$ , такая, что  $p$ -длина группы  $S/\bar{H}$  не превосходит  $n$  и  $W \in \bar{H}$ . Покажем, что  $\bar{H}$  — отмеченная подгруппа. Доказательство проведем индукцией по длине композиционного ряда группы  $S/\bar{H}$ . Базой для индукции является тот факт, что  $S'$  — отмеченная подгруппа. Если  $\bar{H} \neq S'$ , то существует нормальный делитель  $H$  такой, что  $S \supset H \supset \bar{H}$  и  $(H : \bar{H}) = p$ . Так как длина композиционного ряда для  $S/H$  меньше, чем для  $S/\bar{H}$ , и  $W \in H$ , то группа  $H$  отмеченная, и существует поле  $k$  с группой  $S/H$ . Ввиду того что  $(H : \bar{H}) = p$  и  $W \in \bar{H}$ , на основании рассуждений пункта  $1^0$  имеется расширение поля  $k$  с группой  $S/\bar{H}$ , т. е. группа  $\bar{H}$  отмеченная.

Поступило  
9 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Y. Kawada, J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, sec. I, 7, № 1, 1 (1954). <sup>2</sup> А. Г. Курош, Теория групп, М., 1953. <sup>3</sup> M. Deuring, Algebren, Berlin, 1935. <sup>4</sup> Н. Нассе, Zahlentheorie, Berlin, 1949.

В. Н. ДМИТРИЕВ, Л. В. ДРАПЧИНСКИЙ, К. А. ПЕТРЖАК и Ю. Ф. РОМАНОВ

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОСКОЛКОВ ТРОЙНОГО ДЕЛЕНИЯ ЯДЕР УРАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕЙТРОНОВ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 8 IV 1959)

Исследованию сложного вида деления ядер урана под действием медленных нейтронов, когда наряду с двумя осколками, сравнимыми по массе, раздается длиннопробежная  $\alpha$ -частица, посвящен ряд работ (<sup>1-4</sup>). Установлено, что на 350 случаев двойного деления  $U^{235}$  приходится один акт тройного. Энергетическое распределение  $\alpha$ -частиц имеет непрерывный характер с максимумом вблизи 28 Мэв и максимальной энергией 28 Мэв. Изучение углового распределения показало, что наиболее вероятный угол между направлением вылета  $\alpha$ -частицы и направлением движения легкого осколка равен примерно  $80^\circ$ . Что касается энергетического распределения осколков деления, то он исследован лишь в работе Аллена и Девана. В этой работе мишень делящегося вещества помещалась в двойную ионизационную камеру. Камера, регистрирующая осколки деления, была снабжена фольгой. Камера для регистрации длиннопробежных  $\alpha$ -частиц была отделена от мишени фольгой, чтобы предотвратить попадание в нее осколков деления и естественно испускаемых  $U^{235}$   $\alpha$ -частиц. Амплитудное распределение импульсов от осколков тройного деления измерялось с помощью 30-канального амплитудного анализатора (тройные деления идентифицировались по совпадению импульсов из обеих камер). В полученном Алленом и Деваном распределении пик, соответствующий тяжелой группе осколков, гораздо выше и больше по площади, чем пик от легких осколков (рис. 1).

Является ли соотношение пиков спецификой тройного деления? Можно предположить, что на результатах работы (<sup>2</sup>) сказалась угловая корреляция между осколками и  $\alpha$ -частицами, вследствие чего в полусферу легкого осколка падает большее число  $\alpha$ -частиц, чем в полусферу тяжелого. Тогда в условиях разбираемого опыта совпадения между  $\alpha$ -частицами и тяжелыми оскол-

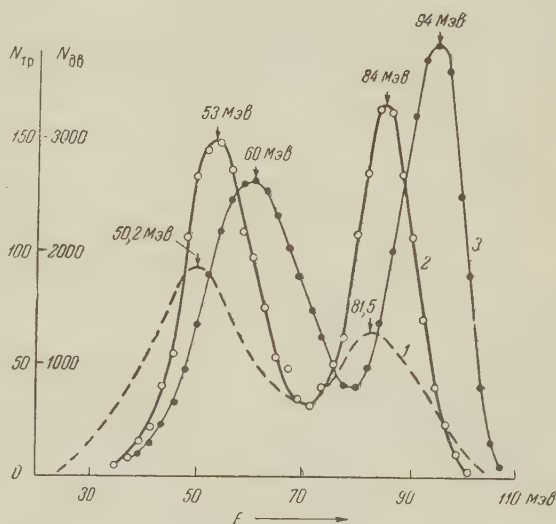


Рис. 1. Энергетические распределения осколков деления  $U^{235}$ . 1 — тройное деление (данные Аллена и Девана); 2 — тройное деление (данные настоящей работы); 3 — двойное деление (данные настоящей работы)



ками регистрировались с большей вероятностью, чем совпадения  $\alpha$ -частиц и легких осколков.

Нами было предпринято более детальное исследование энергетического распределения осколков тройного деления. Для исключения влияния угловой корреляции двойная ионизационная камера с сеткой окружалась  $\alpha$ -камерой, имеющей цилиндрическую симметрию и расположенной симметрично относительно плоскости центрального электрода. На центральном электроде крепился источник делящегося вещества, нанесенный на пленку, покрытую слоем серебра, методом, который описан в работе (5). Толщина слоя в случае  $U^{235}$  была равна  $20 \mu \text{ г/см}^2$ , в случае  $U^{233}$   $10 \mu \text{ г/см}^2$ . Эффективный телесный угол  $\alpha$ -камеры относительно мишени был равен 12,5% от  $4\pi$ . От делитель-

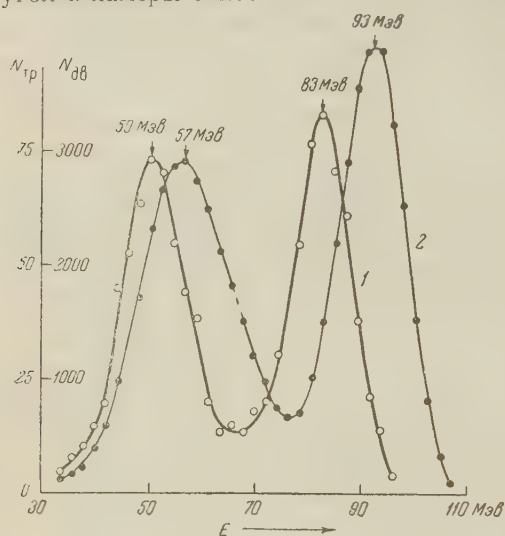


Рис. 2. Энергетические распределения осколков деления  $U^{233}$ , 1 — тройное деление; 2 — двойное деление

осколков тройного деления, полученный от камеры, расположенной с другой стороны слоя  $U^{235}$ . При обработке результатов учтена ионизация, которая в среднем создается в делительной камере при прохождении ее длинной пробежной  $\alpha$ -частицей; эта поправка равна 2,5 МэВ. Для сравнения на рис. 1 приводится спектр осколков двойного деления, снятый в тех же условиях. Видно, что спектры осколков двойного и тройного деления  $U^{235}$  аналогичны по форме. Как и в работе (2), наблюдается сдвиг пиков в сторону меньших энергий, причем сдвиг легкого пика  $\Delta E_{\text{л}} = 9,5 \text{ МэВ}$ , а сдвиг тяжелого  $\Delta E_{\text{т}} = 7,5 \text{ МэВ}$ . Таким образом, имеется небольшая тенденция к сближению пиков.

В отличие от результатов работы (2), в случае тройного деления высота пиков от легких осколков не меньше, а больше, чем пика тяжелых осколков, что связано с устранением влияния угловой корреляции осколков и  $\alpha$ -частиц на результаты измерений в условиях настоящего опыта. Отношение высот этих пиков около 1,1, что меньше соответствующего отношения в случае двойного деления  $U^{235}$ , равного 1,48. Полуширина тяжелого пика тройного деления  $U^{235}$  меньше, чем полуширина тяжелого пика двойного деления на два осколка, и примерно равна полуширине легкого пика. Некоторое увеличение отношений высот пиков к впадине, по-видимому, объясняется геометрической коллимацией осколков, обусловленной угловой корреляцией осколков и  $\alpha$ -частиц. Измерение спектра осколков тройного деления  $U^{235}$  с помощью второй половины камеры с сеткой дает такие же результаты, но в этом случае наблюдается дополнительный сдвиг кривой за счет торможения осколков деления в пленке и серебре.

На рис. 2 даются результаты измерений энергетических распределений осколков двойного и тройного делений  $U^{233}$ . Основные параметры этих распределений аналогичны соответствующим параметрам распределений для  $U^{235}$ .

Как для  $U^{235}$ , так и для  $U^{233}$  суммарная кинетическая энергия наиболее вероятных осколков тройного деления меньше соответствующей суммы при двойном делении на 17 Мэв. Если наиболее вероятный вид тройного деления связан с вылетом  $\alpha$ -частицы с энергией около 15 Мэв, то суммарная наиболее вероятная кинетическая энергия, выделяющаяся при тройном делении, примерно равна суммарной кинетической энергии двойного деления.

В заключение следует отметить, что представления об энергетическом распределении осколков тройного деления могут быть расширены при одновременном изучении энергий обоих осколков, возникающих в каждом акте тройного деления. В настоящее время результаты соответствующих изменений обрабатываются. Кроме того, этот вопрос решается также при исследовании сложного деления других элементов.

Радиевский институт им. В. Г. Хлопина  
Академии наук СССР

Поступило  
2 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S.-T. Tsien, Z.-W. Ho, R. Chastel, L. Vigneron, J. phys. et rad., 8, 165 (1947). <sup>2</sup> K. W. Allen, J. T. Dewan, Phys. Rev., 80, 181 (1950). <sup>3</sup> И. А. Перфилов, З. И. Соловьева, Тр. Радиев. инст. АН СССР, 7, 16 (1956). <sup>4</sup> C. V. Fulmer, B. L. Cohen, Phys. Rev., 108, 370 (1957). <sup>5</sup> В. А. Гордыков, И. Ю. Ф. Романов, А. В. Сорокина, М. И. Якунин, Приборы и техника эксперимента, № 5, 1959.

Е. А. ЖУРАКОВСКИЙ и Э. Е. ВАЙНШТЕЙН

## РЕНТГЕНОВСКИЕ $K$ -СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВАНАДИЯ В НЕКОТОРЫХ ГИДРИДАХ, КАРБИДАХ, НИТРИДАХ И БОРИДАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 13 IV 1959)

Ранее были опубликованы результаты экспериментального исследования рентгеновских  $K$ -спектров поглощения титана в некоторых фазах внедрения (<sup>1-3</sup>), а также боридов и силицидов (<sup>4</sup>) титана. Анализ полученных данных позволил сделать ряд важных заключений относительно физической природы сил химического взаимодействия между атомами в этих соединениях и в частности, впервые получить прямые подтверждения высказанной ранее (<sup>5</sup>) гипотезы о «металлизации» связи в гидридах, выражающейся в постепенном заполнении  $3d$ -энергетических уровней атомов переходных элементов электронами, отщепляющимися от водорода. Аналогичным образом было указано на незаконность прямого распространения этих представлений на карбиды и нитриды. Представляло интерес проверить степень общности этих заключений на примере аналогичных соединений другого переходного элемента.

В настоящем сообщении обсуждаются полученные нами экспериментальные данные, относящиеся к гидридам, нитридам, карбидам и боридам ванадия.

Аппаратура и экспериментальные условия были теми же, что и в предыдущих работах (<sup>1-4</sup>). Линейная дисперсия прибора в рассматриваемой области спектра  $\simeq 4$  X/мм. В качестве линий сравнения при определении длин волн характерных точек края поглощения были выбраны линия  $K_{\alpha}$ As и линия  $L_{\beta_1}$ Pt во втором порядке отражения. Точность определения положения отдельных точек края 0,15 эв. Исследовалась тонкая структура основного  $K$ -края поглощения ванадия в соединениях. Оптимальная плотность поглотителей 5 мг/см<sup>2</sup>.

Были получены и сопоставлены рентгеновские  $K$ -спектры поглощения ванадия в металле, пятиокиси, двух карбидах (с содержанием углерода 16 и 19%), нитриде, бориде и дибориде, а также группе гидридов, содержание водорода в которых варьировало от 0,16 до 1,25 вес. %, а время выдержки в печи при соответствующих температурах изменялось от 30 до 240 мин.\*. Полученные экспериментальные данные представлены графически на рис. 1. Их рассмотрение позволяет сделать следующие выводы:

1. Тонкие структуры основного  $K$ -края поглощения ванадия в пятиокиси, карбиде и нитриде качественно близки друг к другу. Неизменным остается также и положение длинноволновой белой линии поглощения в спектре элемента в соединениях. При переходе от окиси к нитриду наблюдается, однако, закономерное уменьшение относительной интенсивности этой линии по сравнению с интенсивностью основного края поглощения, что может вызываться (<sup>6</sup>) изменением степени ковалентности связи в ряду этих соединений.

\* Изучавшиеся соединения ванадия были по нашей просьбе изготовлены и проанализированы в Институте металлокерамики и сплавов АН УССР Г. В. Самсоновым и Т. В. Дубовик, которым авторы выражают глубокую признательность.



2. Структура спектров поглощения ванадия в карбидах с различным содержанием углерода не зависит от содержания металлоида.

3. Тонкая структура спектров поглощения ванадия в пятиокиси резко отличается от наблюдаемой у этого металла в гидридах. В то же время структура спектров поглощения ванадия в гидридах с малым и умеренным содержанием водорода (не более 1 вес. %) аналогична той, которая характерна для металла, и отличается от нее лишь положением и интенсивностью длинноволнового максимума поглощения.

4. В отличие от карбидов, тонкая структура  $K$ -спектров поглощения ванадия в гидридах зависит от содержания в сплаве водорода. В гидридах, содержание водорода в которых равно или меньше 0,7%, в рентгеновских спектрах ванадия наблюдалось постепенное ослабление интенсивности длинноволновой линии поглощения, которая при дальнейшем увеличении количества водорода в соединении исчезает вовсе. Это указывает на постепенное увеличение числа электронов в  $3d$ -полосе переходного металла в первой группе гидридов и ее полное заполнение в соединениях второй группы.

5. Рентгеновские  $K$ -спектры поглощения ванадия в изученных бориде по своей структуре занимают промежуточное положение между спектрами, характерными для переходного металла в карбидах или нитридах и гидридах. При этом структуры спектра поглощения ванадия в бориде и дибориде существенно различны. В первом случае в крае присутствует достаточно яркая длинноволновая линия поглощения, по положению совпадающая с аналогичной полосой, наблюдающейся в спектрах металла в карбиде, нитриде или гидридах с относительно малым содержанием водорода. В спектре ванадия в дибориде эта полоса отсутствует, и край поглощения в целом вполне аналогичен тому, который характерен для этого металла в гидридах, содержащих более 1% водорода. Некоторое усложнение (появление дополнительных флуктуаций) структуры спектра поглощения ванадия в бориде по сравнению с другими исследованными в настоящей работе соединениями может объясняться, по-видимому, их более сложной кристаллической структурой.

6. Закономерности, характеризующие изменение тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения ванадия в гидридах, нитридах, карбидах и бориде, очень близки к тем, которые наблюдались ранее для аналогичных соединений титана. Имея в виду также согласие этих данных с результатами других исследований (<sup>6-8</sup>), в которых изучалась тонкая структура

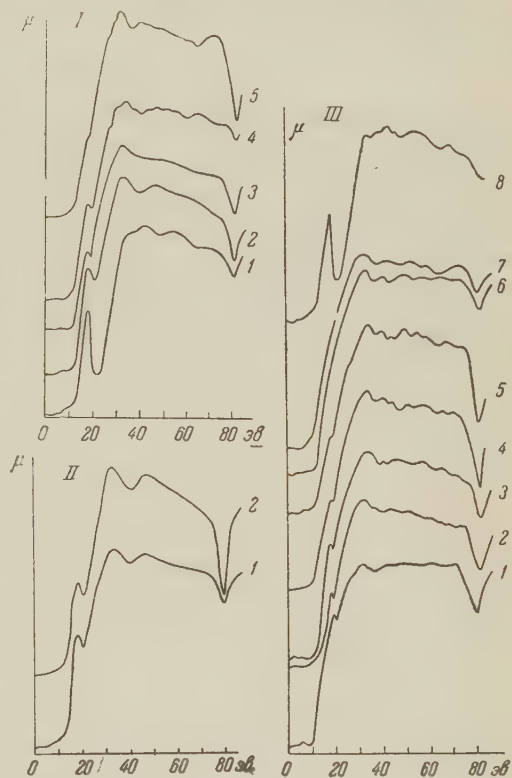


Рис. 1. Рентгеновские  $K$ -края поглощения ванадия в различных соединениях. I: 1 — пятиокись ванадия; 2 — карбид; 3 — нитрид; 4 — борид, 5 — диборид. II — в карбидах с различным содержанием углерода: 1 — 19% C, 2 — 16% C, 3 — 13% C, 4 — 10% C, 5 — 7% C. III — в гидридах с различным содержанием водорода: 1 — металл; 2 — гидрид, содержащий 0,16% водорода; 3 — 0,28%; 4 — 0,47%; 5 — 0,75%; 6 — 1,13%; 7 — 1,25%; 8 — пятиокись ванадия

рентгеновских спектров поглощения и эмиссии хрома, ниобия и молибдена в некоторых фазах внедрения, можно считать, что они имеют достаточно общий характер.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
8 IV 1959

Одесский педагогический институт  
им. К. Д. Ушинского

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. Е. Вайнштейн, И. Б. Старый, Е. А. Жураковский, ДАН, 122, 365 (1958). <sup>2</sup> Е. А. Жураковский, Научн. зап. Одесск. пед. инст. им. К. Д. Ушинского, в. II (1958). <sup>3</sup> Э. Е. Вайнштейн, Е. А. Жураковский, И. Б. Старый, Журн. неорг. хим., 4, 245 (1959). <sup>4</sup> Э. Е. Вайнштейн, Е. А. Жураковский, Изв. АН СССР, ОХН (1959), в печати. <sup>5</sup> A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., A 159, 295 (1937). <sup>6</sup> Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 1387 (1957). <sup>7</sup> А. З. Меншиков, С. А. Немнов, Тез. докл. на VI совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов, июнь 1958 г., Л., стр. 103. <sup>8</sup> Я. Е. Генкин, М. И. Корсунский, Тез. докл. на VI совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов, июнь 1958 г., Л., стр. 100.

Б. В. МЕДВЕДЕВ и М. К. ПОЛИВАНОВ

# СПЕКТРАЛЬНОЕ УСЛОВИЕ КАК СПОСОБ ПЕРЕНОРМИРОВКИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 11 IV 1959)

1. Как известно, в квантовой теории поля имеется трудность, связанная с появлением логарифмического полюса в отрицательной области или так называемого «духового состояния». Для модели Ли было показано <sup>(1)</sup>, что этой особенностью обладает точное решение. В квантовой электродинамике и других более реалистических теориях поля о наличии полюса делают заключение <sup>(2)</sup>; см., впрочем, <sup>(3)</sup> на основе исследования асимптотических свойств сумм «главных членов» рядов теории возмущений, причем, естественно, вопрос о наличии такой трудности в точном решении остается открытым. Последовательное проведение точки зрения, что такие суммы правильно передают свойства точного решения во всей области импульсов, приводит к так называемой проблеме «нуль-заряда» <sup>(2)</sup>.

Недавно было указано <sup>(4,5)</sup>, что содержащие логарифмический полюс выражения для функций Грина противоречат вытекающим из самых общих физических предположений спектральным теоремам Челлена — Лемана <sup>(6)</sup>, и был предложен метод модификации функций Грина, приводящий их в согласие со спектральными теоремами, который мы будем называть редмондизацией.

Редмонд указывает, что предположенная процедура может иметь тройной смысл: 1) точное решение обладает тем же нефизическим полюсом; тогда редмондизация сводится к изменению гамильтониана; 2) теория поля не определяет точного решения единственным образом; редмондизация состоит в отборе одного, физически разумного, решения из множества возможных; 3) точное решение не обладает нефизическими свойствами; редмондизация есть улучшение метода приближения. Какая из этих возможностей осуществляется в настоящей квантовой теории поля — неизвестно. Чтобы выяснить, к каким физическим следствиям привело бы осуществление первой возможности, мы рассмотрим модель Ли, в которой гарантированно осуществляется случай 1).

2. В модели Ли <sup>(7)</sup> точная ренормированная функция Грина для  $V$ -частицы имеет вид

$$G_V(\omega) = g(\omega - m); \quad g(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \tilde{g}(x + i\epsilon); \quad \tilde{g}(z) = \frac{1}{h(z)}; \quad \text{Im } x = 0, \quad (1)$$

где

$$h(z) = z \left\{ 1 + \frac{g^2}{(2\pi)^2} z \int_{\mu}^{\infty} f^2(\omega) \frac{\sqrt{\omega^2 - \mu^2} d\omega}{\omega^2 (\omega - z)} \right\} \quad (2)$$

функция, введенная Челленом и Паули <sup>(1)</sup>; мы пользуемся обозначениями этой работы). В случае  $g^2 > g_{\text{crit}}^2$ , который мы только и будем рассматривать,  $g(x)$  имеет нефизический полюс при  $x = -\lambda$ . Кроме того, из (1), (2) видно, что функция  $g(z)$  аналитична во всей комплексной плоскости,



исключая второй физический полюс при  $z = 0$  и линию разреза от  $\mu$  до  $\infty$  вдоль вещественной оси. При  $z \rightarrow \infty$

$$\tilde{g}(z) \rightarrow (zN^2)^{-1}, \quad N^2 < 0. \quad (3)$$

Поэтому к  $\tilde{g}(z)$  можно применить теорему Коши с контуром, окружающим всю комплексную плоскость, исключая вещественную ось от  $z = -\lambda$  до  $z = +\infty$ , который в силу (3) сводится к (взятым с отрицательным знаком) вычетам в полюсах  $-\lambda$  и  $0$  и разности интегралов по верхнему и нижнему берегам линии разреза. Мы придем таким образом к спектральному представлению для  $\tilde{g}(z)$ :

$$\tilde{g}(z) = \int_{-\lambda}^{\infty} \frac{\bar{I}(x) dx}{z-x} = -\frac{1}{(z+\lambda)N_{\lambda}^2} + \frac{1}{z} + \int_{\mu}^{\infty} \frac{I(x) dx}{z-x}, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{I}(x) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} g(x) = -\frac{\delta(x+\lambda)}{N_{\lambda}^2} + \delta(x) + I(x); \\ F(x) &= \frac{g^2}{4\pi^2} \frac{f^2(x) V \sqrt{x^2 - \mu^2}}{x^2}; \quad N_{\lambda}^2 = -\left. \frac{dh(z)}{dz} \right|_{z=-\lambda} > 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Вычисляя с помощью (1), (2), (5) явное выражение для спектральной интенсивности

$$I(x) = \frac{\vartheta(x-\mu) F(x)}{\left[1 + P \int_{\mu}^{\infty} F(x') \frac{xdx'}{x'-x}\right]^2 + [\pi x F(x)]^2} > 0, \quad (6)$$

видим, что оно имеет типичный, отмеченный в (4, 5), резонансный характер.

Спектральное представление (4), напоминая по форме требуемое теоремой Челлена — Лемана, содержит физически недопустимый вклад в  $\bar{I}(x)$  в отрицательной области, т. е. из-за наличия нефизического состояния  $(-\lambda)$  нарушается необходимое для вывода теоремы Челлена — Лемана условие спектральности.

3. Редмондизация (4, 5) состоит в замене

$$\tilde{g}(z) \rightarrow \tilde{g}'(z) = \tilde{g}(z) + \frac{1}{(z+\lambda)N_{\lambda}^2}, \quad (7)$$

после чего для новой функции Грина  $\tilde{g}'(z)$  мы получаем уже нормальное представление Челлена — Лемана

$$\tilde{g}'(z) = \frac{1}{z} + \int_{\mu}^{\infty} \frac{I(x) dx}{z-x}. \quad (8)$$

с той же самой, как легко убедиться, функцией  $I(x)$ .

Исследование асимптотических свойств новой функции Грина показывает, что при  $z \rightarrow 0$  редмондизация не сказывается (по-прежнему  $g'(z) \rightarrow \rightarrow \frac{1}{z}$ ), при стремлении же  $z$  к  $\infty$  вместо (3) получается

$$\tilde{g}'(z) \rightarrow (zN'^2)^{-1}, \quad \text{где} \quad \frac{1}{N'^2} = \frac{1}{N^2} + \frac{1}{N_{\lambda}^2}. \quad (9)$$

Можно показать, что новая константа перенормировки будет теперь удовлетворять физическим требованиям

$$0 \leq N'^2 \leq 1. \quad (10)$$

Поскольку мы работали с точной функцией Грина  $\tilde{g}(z)$ , то ясно, что новая  $\tilde{g}'(z)$  уже не будет отвечать первоначальному гамильтониану. Наша цель будет состоять теперь в том, чтобы найти модифицированный гамильтониан, для которого  $\tilde{g}'(z)$  будет функцией Грина.

4. Введем для этого новую функцию  $h(z)$ , обозначив ее  $h'$ :

$$h'(z) = \frac{1}{\tilde{g}'(z)}, \quad (11)$$

и введем функцию  $\eta(z) = z^{-2} h'(z)$ . Функция  $\eta(z)$ , в силу свойств функции  $\tilde{g}'(z)$ , будет аналитической всюду, исключая полюс при  $z = 0$  и разрез  $(\mu, +\infty)$ . Действительно, в силу (8)  $\tilde{g}'(z)$  не может иметь нулей ни вне вещественной оси, ни на отрицательной вещественной полуоси. В интервале же  $(0, 1)$   $\tilde{g}'(x)$  не может обратиться в нуль, поскольку она: а) монотонна в нем, как видно из (8); б) больше 0 при  $x \rightarrow +0$ ; в) при  $x \rightarrow \mu$   $\tilde{g}'(\mu) = h^{-1}(\mu) + (\mu + \lambda)^{-1} N_\lambda^{-2} > 0$  (мы воспользовались спектральным представлением (2) для  $h(\mu)$ ). Поэтому к  $\eta(z)$  можно применить теорему Коши с контуром, обходящим в положительном смысле всю комплексную плоскость, исключая особенности, и получить для нее спектральное представление

$$\eta(z) = \frac{1}{z} + \int_{\mu}^{\infty} F'(x) \frac{dx}{x-z}; \quad F'(x) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \eta(x + i\varepsilon).$$

Умножением на  $z^2$  получаем отсюда спектральное представление для  $h'(z)$ :

$$h'(z) = z \left[ 1 + \int_{\mu}^{\infty} F'(x) dx \frac{z}{x-z} \right] \quad (12)$$

со спектральной функцией

$$F'(x) = \frac{1}{\pi x^2} \operatorname{Im} h'(x + i\varepsilon). \quad (13)$$

Сравнивая (12) и представление (2) для  $h(z)$ , видим, что они различаются лишь заменой спектральной функции  $F(x)$  на  $F'(x)$ . Поскольку (5) физически  $F(x)$  представляет собой квадрат произведения наблюдаемого заряда на форм-фактор  $f(x)$ , то, чтобы можно было бы так же интерпретировать  $F'(x)$  для нового гамильтониана, надо, чтобы  $F'(x)$  было положительно. Явное вычисление, использующее (11), (7), (5) и (2), дает

$$F'(x) = \frac{\vartheta(x - \mu) F(x)}{\left[ 1 + \frac{x}{(x + \lambda) N_\lambda^2} \left( 1 + P \int_{\mu}^{\infty} F(\omega) \frac{x d\omega}{x - \omega} \right) \right]^2 + \left[ \frac{\pi x^2 F(x)}{(x + \lambda) N_\lambda^2} \right]^2} > 0, \quad (14)$$

т. е. это условие оказывается выполненным.

Итак, если ввести новый форм-фактор  $f'(\omega)$ :

$$F'(\omega) = \frac{g^2 f'^2(\omega) \sqrt{\omega^2 - \mu^2}}{4\pi^2 \omega^2}, \quad (15)$$

то новый гамильтониан, отличающийся от первоначального лишь другим форм-фактором  $f'(\omega)$ , приведет в точности к той же функции Грина, что и редмондизированная функция Грина  $g'(x)$  первоначального гамильтониана. Иными словами, в случае 1) редмондизация состоит в замене форм-фактора, приводившего к мнимой константе перенормировки (3), на другой, однозначно по нему определяемый форм-фактор, который (9) не приводит более ни к мнимой перенормировке, ни, следовательно, к «духовому состоянию».

5. Представляет интерес рассмотреть специальный случай отсутствия форм-фактора  $f(\omega) = 1$ . Явный вид  $h(x)$  для этого случая приведен в работе Челлена и Паули <sup>(1)</sup>, а значения констант  $\lambda$  и  $N_\lambda^2$  можно найти в приближениях слабой и сильной связи. Для слабой связи

$$\lambda = \frac{\mu}{2} e^{(1+\gamma)/\gamma}; \quad N_\lambda^2 = \gamma; \quad \gamma = \frac{g^2}{4\pi^2}. \quad (16)$$

Используя эти значения, находим в предельных случаях малых и сверх-высоких энергий

$$f'(\omega) = 1 \quad \text{для } \omega = \mu; \quad f'(\omega) = \frac{1}{\ln \frac{2\omega}{\mu}} \quad \text{для } \ln \frac{\omega}{\mu} \gg 1, \quad \omega \gg \lambda. \quad (17)$$

Наконец при «умеренно высоких» энергиях  $\omega \sim \lambda$  форм-фактор обнаруживает резонансное поведение

$$f'(\omega) = \frac{1}{\left[ 1 + \frac{1 + \gamma \left[ 1 + \ln \frac{2\omega}{\mu} \right]}{\left( 1 + \frac{\lambda}{\omega} \right) N_\lambda^2} \right]^2 + \frac{\pi^2 \gamma^2}{\left( 1 + \frac{\lambda}{\omega} \right)^2 N_\lambda^2}}. \quad (18)$$

Первый член в знаменателе (18) обращается в нуль при  $\omega = \bar{\omega}$ , при этом

$$\bar{\omega} \approx 3,6\lambda, \quad f'(\bar{\omega}) \approx 0,41. \quad (19)$$

Отметим еще, что для перенормировки заряда получается

$$N^2 = \infty, \quad N'^2 = N_\lambda^2 = \gamma, \quad g^{0'} = \frac{1}{N'} g = 2\pi. \quad (20)$$

6. В ы в о д ы. Итак, в случае 1), когда гамильтониан приводит к физически недопустимым следствиям, проявляющимся в нарушении теоремы Лемана — Челлена, прием Редмонда исправляет дело за счет добавления к гамильтониану контрчлена типа  $(f' - f)$ , не являющегося полиномом по  $\omega$  и потому существенно нелокального. В нерелятивистской теории это, конечно, не вносит принципиальных осложнений.

При попытке перейти к релятивистской теории мы столкнемся с двумя трудностями. Во-первых, пространство и время не будут более расцеплены, и мы придем к теории, нелокальной не только по пространству, но и по времени, т. е. к релятивистской нелокальной теории поля со всеми присущими ей проблемами. Во-вторых, в настоящих релятивистских теориях поля мы не знаем точного решения, а можем, в лучшем случае, только просуммировать некоторые «главные» диаграммы. Вопрос о соотношении такой суммы и точного решения остается, конечно, совершенно открытым.

Мы выражаем благодарность Н. Н. Боголюбову и Д. В. Ширкову за обсуждение полученных результатов, а также П. Редмонду за присылку прен-та.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
23 III 1959

Объединенный институт ядерных исследований

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Källén, W. Pauli, Dan. Mat. Fys. Medd., **30**, № 7 (1955). <sup>2</sup> Л. Д. Ландау, И. Я. Померанчук, ДАН, **102**, 489 (1955); И. Я. Померанчук, ДАН, **103**, 1005 (1955). <sup>3</sup> Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Nuovo Cimento, **3**, 845 (1955). <sup>4</sup> P. Redmond, Phys. Rev., **112**, № 4, 1404 (1958). <sup>5</sup> Н. Н. Боголюбов, А. А. Логанов, Д. В. Ширков, Препринт Объединен. инст. ядерн. иссл., P-295 (1959). <sup>6</sup> G. Källén, Helv. Phys. Acta, **25**, 416 (1952); H. Lehmann, Nuovo Cimento, **11**, 342 (1954). <sup>7</sup> T. D. Lee, Phys. Rev., **95**, 1329 (1954).



Ф. С. ФАЙЗУЛЛОВ, Н. Н. СОБОЛЕВ и Е. М. КУДРЯВЦЕВ

## ТЕМПЕРАТУРА АЗОТА И ВОЗДУХА ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

(Представлено академиком Д. В. Скобелцыным 4 IV 1959)

При разрушении диафрагмы, разделяющей отсеки низкого и высокого давления ударной трубы, в отсеке низкого давления распространяется ударная волна. Зная температуру  $T_1$ , плотность  $\rho_1$  и давление  $p_1$  в отсеке низкого давления до распространения ударной волны и измерив скорость ударной волны  $u_s$ , можно рассчитать параметры газа после прохождения через него ударной волны, т. е.  $T_2$ ,  $\rho_2$ ,  $p_2$  и  $u_2$  — скорость движения газа. Разгоняющий газ движется за разгоняемым газом со скоростью  $u_2$ , и так как  $u_s > u_2$ , то между фронтом ударной волны и контактной поверхностью, разделяющей оба газа, образуется область газа, нагретого до высокой температуры, называемая пробкой. Согласно газодинамическим представлениям, температура, давление и плотность вдоль пробки постоянны, а длина ее растет линейно со временем. Таковы предсказания газодинамики, полученные на основании ряда допущений и идеализаций. Так например, при проведении газодинамических расчетов в первом приближении предполагается мгновенное раскрытие диафрагмы, мгновенное установление термодинамического равновесия за фронтом ударной волны, отсутствие потерь энергии, постоянство скорости ударной волны вдоль ударной трубы, существование четкой границы между разгоняемым и разгоняющим газами. Между тем, некоторые из этих предположений могут и не реализоваться. Поэтому необходимость получения экспериментальных данных о состоянии газа за ударной волной и сравнения их с теорией очевидны.

Первые экспериментальные данные о температуре воздуха и азота за ударной волной были получены в нашей лаборатории с помощью обобщенного метода обращения спектральных линий с фотоэлектрической регистрацией (<sup>1</sup>). Было установлено удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных результатов. Однако возможности фотоэлектрического варианта метода обращения спектральных линий не были использованы полностью. Именно, не было детально изучено распределение температуры вдоль пробки. Настоящая работа посвящена решению этой задачи.

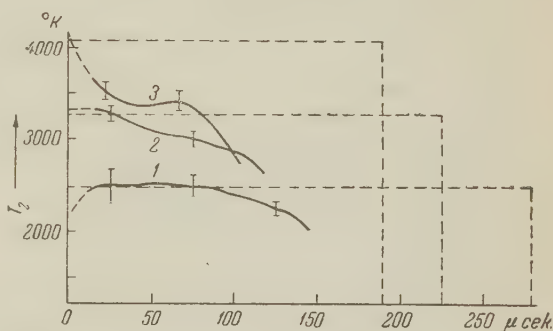


Рис. 1. Экспериментальные данные о температуре вдоль пробки. Азот,  $p_1 = 10$  мм. 1 —  $\bar{u}_s = (2,32 \pm 0,07)$  км/сек; 2 —  $\bar{u}_s = (2,75 \pm 0,05)$  км/сек; 3 —  $\bar{u}_s = (3,14 \pm 0,04)$  км/сек. Каждая из кривых представляет среднее из 6 опытов. Пунктир — теоретическое распределение температуры. По оси абсцисс отложено время прихода исследуемого элемента пробки к точке наблюдения, расположенной на расстоянии 3,5 м от диафрагмы

Пунктир — теоретическое распределение температуры. По оси абсцисс отложено время прихода исследуемого элемента пробки к точке наблюдения, расположенной на расстоянии 3,5 м от диафрагмы

Пунктир — теоретическое распределение температуры. По оси абсцисс отложено время прихода исследуемого элемента пробки к точке наблюдения, расположенной на расстоянии 3,5 м от диафрагмы

Опыты проводились на ударной трубе, описанной ранее (<sup>1,2</sup>). В качестве разгоняющего газа применялся водород. Измерение скорости ударной волны производилось ионизационным методом. Температура измерялась по обращению *D*-линий натрия. Натрий либо совсем не вводился в трубу, т. е. использовалось естественное загрязнение трубы и исследуемого газа, либо стенки трубы слегка смазывались раствором хлористого натрия. Первые же опыты по измерению температуры азота и воздуха показали, что только

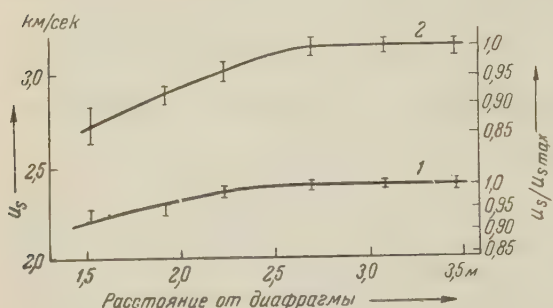


Рис. 2. Распределение скорости ударной волны вдоль ударной трубы. Азот. 1 —  $r_1 = 50$  мм; 2 —  $r_1 = 10$  мм. Каждая кривая — средняя из 8 опытов

при сравнительно малых  $u_s$  регистрируемая температура постоянна вдоль части теоретической длины пробки (рис. 1). При  $u_s \sim 3-4$  км/сек наблюдался резкий спад температуры.

Два предположения можно было выдвинуть для объяснения этого эффекта:

1) Скорость ударной волны вдоль ударной трубы непостоянна, и так как каждый участок пробки соответствует определенному участку трубы, то различные

участки пробки могут иметь различные температуры.

2) Свечение натрия запаздывает по сравнению с моментом прихода ударной волны, и регистрируемые температуры характеризуют конец пробки или даже область перемешивания водорода и изучаемого газа.

Распределение скорости ударной волны было нами подробно изучено с помощью 8 ионизационных датчиков, размещенных вдоль ударной трубы. Ближний к диафрагме датчик запускал ждущую развертку осциллографа ОК-17М, с помощью которого регистрировались импульсы, отмечающие моменты прихода ударной волны в различные сечения ударной трубы. Надежность работы всей ионизационной системы измерения скоростей была проверена путем одновременного измерения скорости ударной волны ширным методом с фотоэлектрической регистрацией (<sup>3</sup>) и несколькими парами датчиков в одном сечении. В нашем рабочем диапазоне значений чисел Маха ( $6 \div 12$ ) оба метода давали результаты, совпадающие в пределах ошибки эксперимента ( $\pm 2\%$ ).

Данные о распределении скорости ударной волны вдоль ударной трубы представлены на рис. 2. Они согласуются с данными других авторов (<sup>4,5</sup>).

Для выяснения вопроса о запаздывании свечения натрия мы провели серию опытов по регистрации ширным методом в одном сечении ударной трубы моментов прихода ударной волны, контактной поверхности и начала свечения натрия. Регистрация ширных сигналов и свечения натрия велась через один монохроматор и на одном фотоумножителе в свете *D*-линий Na. Типичные осциллограммы приведены на рис. 3. Опыты по измерению длины

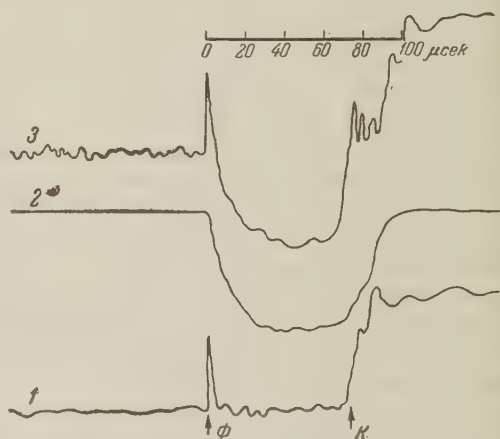


Рис. 3. Типичные осциллограммы сигналов: 1 — ширного, 2 — свечения *D*-линий натрия, 3 — ширного и свечения *D*-линий натрия. Азот,  $r_1 = 10$  мм,  $u_s = 3,1$  км/сек.  $\Phi$  — фронт ударной волны,  $K$  — начало контактной области

пробки с помощью шлирного метода показали, что ее длина составляет 25 см и, следовательно, время ее прохождения мимо точки наблюдения, зависимость от режима, составляет 120—60 мсек. Сравнение экспериментальной длины пробки с теоретически рассчитанной показало, что истинная длина пробки для азота и воздуха примерно в два раза короче теоретической (см. рис. 4).

Анализ результатов по измерению температур методом обращения спектральных линий (рис. 1) и распределения скоростей по длине трубы (рис. 2) показал, что ход температуры не для всех режимов может быть объяснен наблюдаемым изменением скорости вдоль трубы. Запаздывание свечения натрия приблизительно на 10 мсек. (см. рис. 3) по сравнению с моментом прихода ударной волны также не могло объяснить наблюдаемый ход температуры вдоль пробки. Регистрируемая по натрию температура есть температура основной части пробки, а не только ее холодного конца, ограниченного контактной поверхностью.

Таким образом, обе рабочие гипотезы не смогли объяснить наблюдаемый ход температуры вдоль пробки, и мы были вынуждены проверить еще одно, естественно напрашивающееся, предположение. При прохождении ударной волны вдоль ударной трубы у ее стенок всегда имеется пограничный слой, температура которого ниже температуры ядра пробки. Этот слой может содержать большое количество поступающих со стенок «холодных» паров натрия, поглощающих, но не излучающих. Наличие таких паров может привести к занижению регистрируемых температур (1,2). Опыты показали, что при тщательной промывке окон перед каждым опытом получается удовлетворительное согласие эксперимента и теории — ход температуры вдоль пробки соответствует ходу, рассчитанному по распределению скорости ударной волны вдоль трубы (рис. 4). Еще более удовлетворительные результаты были получены нами, когда вместо  $D$ -линий натрия мы использовали ионную линию  $Ba^+$  4554 Å (рис. 4). Это позволило полностью избавиться от влияния пограничного слоя, в котором ионы  $Ba$  отсутствуют.

Как видно из рис. 4, экспериментальные данные о температуре удовлетворительно согласуются с теоретическими. Таким образом, нами установлена возможность применения метода обращения спектральных линий для изучения распределения температур вдоль пробки. Согласие теоретических и экспериментальных данных о температуре и ее распределении указывает на справедливость теории. Совпадение температур, измеренных по линиям  $Na$  и  $Ba^+$ , указывает на существование термодинамического равновесия в азоте и воздухе за ударной волной. Наблюдаемое вдоль пробки распределение температуры указывает на то, что пробка «помнит» те условия, при которых образовался тот или иной ее элемент.

При пирометрическом исследовании состояния газа за ударной волной обобщенным методом обращения спектральных линий мы рекомендуем проводить измерения по  $D$ -линиям натрия до 3500°K, а свыше 3500°K — по ионной линии  $Ba$  4554 Å. Это позволит избежать искажающего влияния пограничного слоя на результаты измерений. Кроме того, отметим, что

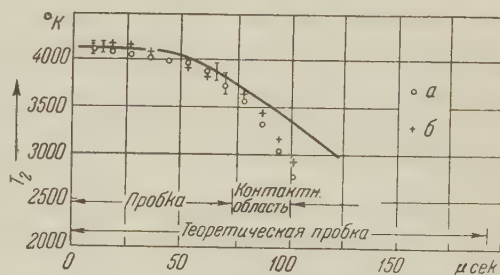


Рис. 4. Распределение температуры вдоль пробки. Азот,  $p_1 = 10$  мм. Сплошная кривая — теоретическая зависимость температуры, рассчитанная с учетом распределения скорости ударной волны вдоль трубы. Экспериментальные данные о температуре представлены точками: а — по  $D$ -линиям натрия, б — по линии  $Ba^+$  4554 Å. Каждая точка — средняя из 6 опытов. Данные о длине пробки и контактной области получены шлирным методом

При пирометрическом исследовании состояния газа за ударной волной обобщенным методом обращения спектральных линий мы рекомендуем проводить измерения по  $D$ -линиям натрия до 3500°K, а свыше 3500°K — по ионной линии  $Ba$  4554 Å. Это позволит избежать искажающего влияния пограничного слоя на результаты измерений. Кроме того, отметим, что



при фотоэлектрическом варианте метода обращения спектральных линий в отличие от фотографического (<sup>6</sup>), целесообразно работать с широкими щелями. В этом легко убедиться, анализируя точность фотоэлектрического варианта с учетом того, что решающее влияние на точность оказывают флуктуации фототока, которые растут с увеличением светового потока как корень квадратный. Поэтому измерения проводились с ширинами щелей спектрографа ИСП-51 (средняя камера), равными 0,1 мм, что позволяет избавиться от флуктуаций и повысить точность измерений.

Мы не смогли изучать распределение температуры в начале пробки, где можно было ожидать влияния колебательной и диссоциационной релаксаций. Это обусловлено как запаздыванием свечения натрия, так и недостаточной разрешающей способностью (по времени) нашей установки. Несмотря на это, в некоторых опытах на азоте (см. рис. 4) в начале пробки были замечены отклонения, связанные, по-видимому, с колебательной релаксацией.

Подчеркнем, что при исследовании азота на некоторых режимах в части опытов мы наблюдали в конце пробки повышение температуры, которое могло быть обусловлено химическими реакциями в контактной области, разделяющей азот и водород. Это явление аналогично тому, которое было обнаружено при исследовании воздуха (<sup>1</sup>) при  $p_1 = 50$  мм, когда наблюдалось повышение температуры за счет горения водорода в контактной области.

В заключение отметим, что после опубликования работы (<sup>1</sup>) появилась работа (<sup>7</sup>), выполненная необобщенным методом обращения спектральных линий при сравнительно малых значениях скорости ударной волны ( $M = 5,7 \div 7,4$  и  $T \sim 2000-2800^\circ$ ), результаты которой согласуются с частью наших результатов, полученных в (<sup>1</sup>).

Авторы приносят благодарность А. В. Потапову и С. С. Семенову за обсуждение результатов и ценные советы, а также Е. Т. Антропову за помощь при проведении экспериментов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
4 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Соболев, А. В. Потапов и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 730 (1958). <sup>2</sup> Н. Н. Соболев, А. В. Потапов и др., Оптика и спектроскоп., 6, 284 (1959). <sup>3</sup> Физические измерения в газовой динамике, под ред. Р. У. Ладенбурга, Б. Льюиса, Р. Н. Пиза, Х. С. Тэйлора, ИЛ, 1957, стр. 141. <sup>4</sup> I. I. Glass, G. W. Patterson, J. Aeronaut. Sci., 22, 73 (1953); Механика, Сборн. переводов и обзоров иностран. периодич. литературы, 2 (36), стр. 3, 1956. <sup>5</sup> D. R. White, J. Fluid Mech., 4, 585 (1958). <sup>6</sup> А. Г. Свиридов, Н. Н. Соболев, ЖЭТФ, 24, 93 (1953). <sup>7</sup> I. G. Clouston, A. Gaydon, I. I. Glass, Proc. Roy. Soc., A 248, 429 (1958).

Д. М. ГРОБМАН и Ю. И. СМЕРНОВ

**ЭКОНОМИЧНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАГРУЗОК СУТОЧНОГО  
ГРАФИКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ СМЕШАННОЙ ЭНЕРГОСИСТЕМЫ**

(Представлено академиком А. А. Благонравовым 10 IV 1959)

В статье дается решение следующей задачи:

Имеется смешанная энергосистема, где гидростанции могут находиться в каскаде. Требуется найти такое распределение мощностей между станциями системы, при котором все потребители будут удовлетворены, каждая гидростанция израсходует заданное количество воды и суммарный расход топлива на теплостанциях будет минимальным.

Задача решается последовательным улучшением реального режима, осуществляемым таким образом, что каждый вновь получаемый режим тоже реален (т. е. при этом режиме все потребители удовлетворены, гидростанции расходуют заданное количество воды и все нагрузки всех электростанций лежат в заданных пределах).

Предлагаемый метод позволяет решить эту задачу, используя реальные графики, учитывая движение бьефов и потери в сети.

§ 1. Постановка задачи. Пусть сутки разбиты на  $L$  равных промежутков времени и пусть на каждом промежутке  $\Delta_t$  потребляемая в системе в момент  $t$  мощность  $P_c(t)$  будет постоянной и равной  $P_c^l$ , где  $l$  — номер промежутка. Мощности станций на этих промежутках времени мы также будем считать постоянными и обозначим их через  $P_n^l$ , где верхний индекс — номер промежутка, а нижний — номер станции.

С практической точки зрения такая идеализация приемлема, ибо число  $L$  можно взять как угодно большим, а на малых интервалах времени все рассматриваемые мощности почти постоянны. Кроме того, мы предполагаем, что для каждой станции и каждого интервала  $\Delta_t$  указан набор оборудования.

Пусть данная энергосистема состоит из  $N$  гидростанций с номерами  $1, 2, \dots, N$  и  $R$  теплостанций с номерами  $N + 1, N + 2, \dots, N + R$ .

Если гидростанции расположены на разных реках, то движение бьефов в створе каждой гидростанции не зависит от работы других гидростанций. В этом случае напор  $H_n^l$  гидростанции в конце  $l$ -го промежутка времени определен предшествующим режимом, некоторыми параметрами, заданными метеорологическими условиями и является явной функцией мощностей  $P_n^1, P_n^2, \dots, P_n^l$ .

Таким образом,

$$H_n^l = H_n^l(P_n^1, P_n^2, \dots, P_n^l), \quad n = 1, 2, \dots, N, \quad l = 1, 2, \dots, L. \quad (*)$$

Если же гидростанции образуют каскад, то можно считать, что

$$H_n^l = H_n^l(\dots, P_k^1, \dots, P_k^l, \dots), \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad n = 1, 2, \dots, N, \quad (**)$$

хотя фактически  $H_n^l$  может не зависеть от движения бьефов некоторых станций.

Для решения задачи нам понадобятся следующие характеристики энергосистемы: функции (\*) или (\*\*); функции  $Q_n(P, H)$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) — расход воды в единицу времени на  $n$ -й гидростанции в зависимости от мощности  $P$  и напора  $H$ ; характеристики относительных приростов  $b_r(P)$  для каждой теплостанции или любом включенном оборудовании; все параметры системы, необходимые для вычисления потерь  $\Pi(P_1, \dots, P_{N+R})$ .

Пусть  $B_r^l(P_r^l)$  ( $l = 1, 2, \dots, L$ ;  $r = N + 1, \dots, N + R$ ) означает количество топлива, расходуемого на выработку мощности  $P_r^l$  на  $r$ -й теплостанции в единицу времени. Тогда суточный расход топлива на  $r$ -й теплостанции равен

$$\sum_{l=1}^L B_r^l(P_r^l) \Delta t, \quad \text{где } \Delta t = \frac{24 \text{ час}}{L},$$

а суточный расход топлива по всей системе

$$B = \sum_{r=N+1}^{N+R} \sum_{l=1}^L B_r^l(P_r^l) \Delta t.$$

Задача заключается в отыскании минимума величины  $B$  при условиях: на каждой гидростанции за сутки расходуется заданное количество воды  $Q_n$

$$\sum_{l=1}^L Q_n(P_n^l, H_n^l) \Delta t - Q_n = 0 \quad (n = 1, 2, \dots, N); \quad (1)$$

в течение каждого промежутка времени  $\Delta t$  вырабатываемая энергия равна нагрузке системы  $P_c^l$  и потерям в сети  $\Pi^l$

$$\sum_{i=1}^{N+R} P_i^l - \Pi(P_1^l, P_2^l, \dots, P_{N+R}^l) - P_c^l = 0 \quad (l = 1, 2, \dots, L); \quad (2)$$

для каждого промежутка  $\Delta t$  мощность каждой станции находится в заданных пределах от минимума  $m_i^l$  до максимума  $M_i^l$

$$m_i^l \leq P_i^l \leq M_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N + R; l = 1, 2, \dots, L). \quad (3)$$

Задача в геометрической интерпретации означает следующее: в  $(N + R)L$ -мерном пространстве переменных

$$P_1^1, P_1^2, \dots, P_1^L; P_2^1, P_2^2, \dots, P_2^L; \dots; P_{N+R}^1, P_{N+R}^2, \dots, P_{N+R}^L$$

задана функция  $B = B(\mathbf{P})$ ,

$$\mathbf{P} = \{P_1^1, P_1^2, \dots, P_1^L; P_2^1, P_2^2, \dots, P_2^L; \dots; P_{N+R}^1, P_{N+R}^2, \dots, P_{N+R}^L\}.$$

Условия (1) и (2) представляют собой поверхности в рассматриваемом пространстве. При этом все поверхности (1) ортогональны между собой и поверхности (2) ортогональны между собой. Условия (3) представляют замкнутый параллелепипед с гранями, каждая из которых нормальна одной из осей  $P_1^1, P_1^2, \dots, P_1^L; P_2^1, P_2^2, \dots, P_2^L; \dots; P_{N+R}^1, P_{N+R}^2, \dots, P_{N+R}^L$ .

Нужно найти минимум функции  $B(\mathbf{P})$  на пересечении поверхностей (1) и (2) внутри или на границе параллелепипеда (3). Точку  $\mathbf{P}$ , удовлетворяющую условиям (1), (2) и (3), назовем реальным режимом системы, а множество таких точек — поверхностью реальных режимов.



§ 2. Метод решения задачи. Пусть точка  $P_0$  представляет собой реальный режим. Выберем на поверхности  $s$  такое направление, по которому функция  $B$  убывает с наибольшей скоростью (ясно, что если такого направления нет, то точка  $P_0$  — экстремальная точка). Для того чтобы найти направление наискорейшего убывания функции  $B$ , вычисляем  $\nabla B$  и проектируем его на гиперплоскость, касательную к поверхности реальных режимов. Сдвигаем режим  $P_0$  в этом направлении на малый по длине вектор  $\Delta P_0$  так, чтобы новый режим  $P' = P_0 + \Delta P_0$  принадлежал параллелепипеду (3).

Режим  $P'$ , вообще говоря, не лежит на поверхности  $s$ , но так как вектор  $\Delta P_0$  касается поверхности  $s$  в точке  $P_0$ , то точка  $P'$  находится от поверхности  $s$  на расстоянии порядка  $o(\|\Delta P_0\|)$ , и поэтому из точки  $P'$  можно попасть на поверхность  $s$  (в точку  $P'_0$ ), пройдя путь порядка  $o(\|\Delta P_0\|)$ . Этот переход — возврат на поверхность реальных режимов — описан далее в § 3.

Очевидно, что если направление наискорейшего убывания существует и  $\|\Delta P_0\|$  достаточно мало, то  $B(P') < B(P_0)$ . Так как  $\|P'_0 - P'\| = o(\|P' - P_0\|)$ , то при достаточной малости  $\|\Delta P_0\|$  будет  $B(P'_0) < B(P_0)$ .

Если  $P_0$  не экстремальная точка, то таким образом мы перейдем в точку  $P'_0$ , являющуюся более выгодным реальным режимом системы. Если  $P_0$  снова не экстремальная точка, то таким же образом можно найти точку  $P''_0 \in s$ , в которой  $B(P''_0) < B(P'_0)$ , т. е. расход топлива меньше, чем в точке  $P'_0$ . Можно улучшать режим до тех пор, пока не придем в точку  $P$ , где  $B(P)$  имеет минимум.

Предложенный метод позволяет найти какой-нибудь минимум  $B(P)$  при условиях (1), (2) и (3). Всякий режим, не являющийся экстремальным, этот метод улучшает.

Опишем способ нахождения направления сдвига от режима  $P_0$  к режиму  $P'$ . Здесь могут представиться два случая.

I. Точка  $P_0$  лежит внутри параллелепипеда (3). Это значит, что во все промежутки времени на всех станциях вырабатываются мощности, не являющиеся максимальными или минимальными для этих станций при включенном на них в этот момент оборудовании.

Вычислим в точке  $P_0$  градиент  $\nabla B$  функции  $B(P)$ . Спроектируем его на поверхность реальных режимов  $s$ . Получим вектор  $\vec{\beta}$ , вдоль которого  $B(P)$  на поверхности  $s$  растет с наибольшей скоростью. Единичный вектор искомого направления есть, очевидно,  $-\vec{\beta}/\|\vec{\beta}\|$ . В этом случае  $\Delta P = -k\vec{\beta}/\|\vec{\beta}\|$ , где число  $k > 0$  и достаточно мало.

II. Точка  $P_0$  находится на границе параллелепипеда (3), т. е. некоторые станции в некоторые отрезки времени не работают с максимальной или минимальной нагрузкой. В этом случае как и в пункте I, определим вектор  $\vec{\beta}$ . Если  $-\vec{\beta}$  направлен внутрь параллелепипеда (3), то  $-\vec{\beta}$  является нужным направлением, а  $\Delta P_0 = -k\vec{\beta}/\|\vec{\beta}\|$ . Если же  $-\vec{\beta}$  выходит за какие-то грани параллелепипеда (3), то  $\nabla B$  проектируется на пересечение поверхности  $s$  и этих граней (строится вектор  $\vec{\beta}_1$ ). Тогда  $\Delta P_0 = -k\vec{\beta}_1/\|\vec{\beta}_1\|$ , где число  $k > 0$  и достаточно мало.

§ 3. Возвращение из точки  $P'$  на поверхность реальных режимов  $s$ . Будем перемещаться из точки  $P'$  в точку  $P'_0 \in s$  по нормали к поверхности, образованной пересечением поверхностей

$$\sum_{i=1}^L Q_n(P_n^i, H_n^i) \Delta t = \Delta Q_n \quad (1')$$

и поверхностей

$$\sum P_c^l - P^l(P^l) - P_c^l = \Delta P_c^l, \quad (2')$$

где

$$\Delta Q_n = Q_n - \sum_{l=1}^L Q_n(P_n^{l'} H_n^{l'}),$$

а  $\Delta P_c^l$  — значение левой части выражения (2) в точке  $P'$ .

Если определенная таким образом нормаль  $\vec{\gamma}$  выводит за грани параллелепипеда (3), двигаемся по проекции вектора  $\vec{\gamma}$  на те грани параллелепипеда (3), за которые выводит вектор  $\vec{\gamma}$ .

Заметим, что нахождение векторов  $\vec{\beta}$ ,  $\vec{\beta}_1$ ,  $\vec{\gamma}$  сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений, число которых равно числу гидростанций.

**З а м е ч а н и е.** Задача оптимального распределения нагрузки решена в предположении, что оборудование на электростанциях на каждый отрезок времени  $\Delta t$  фиксировано. Однако это предположение несущественно. При отсутствии этого предположения задача решается следующим образом.

При некотором фиксированном оборудовании находится описанным способом оптимальный для этого оборудования режим  $P$ . Затем при фиксированном режиме  $P$  подбирается оптимальное для этого режима оборудование. Затем процесс улучшения режима повторяется. Этот цикл улучшения режима и улучшения подбора оборудования для заданного режима прекращается, когда далее не удастся снизить расход топлива.

Постановка задачи принадлежит чл.-корр. АН СССР И. С. Бруку. Ему же принадлежит идея последовательно улучшать реальный режим.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность И. С. Бруку, а также А. Л. Брудно, давшему ряд ценных советов, и В. С. Шаханову и В. А. Скобелеву за консультации по энергетической части задачи.

Институт электронных управляющих машин  
Академии наук СССР

Поступило  
10 IV 1959

Е. К. АКОПОВ и А. Г. БЕРГМАН

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ ИЗ ХЛОРИДОВ  
И СУЛЬФАТОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 25 III 1959)

Развитие химии расплавленных солей и накопление большого материала по равновесным диаграммам показало, что в расплавах комплексобразование между солями значительно более обильно и многообразно по сравнению с водными растворами этих солей.

Значительно меньшее количество комплексных соединений, устанавливаемых в водных растворах, обусловлено значительной гидратацией солей, во многих случаях превалирующей над процессом комплексобразования. Иллюстрацией вышесказанного являются результаты исследования нами диаграммы плавкости четверной взаимной системы  $\text{Li, Na, K} \parallel \text{ClSO}_4$  (рис. 1).

Как известно, в водных растворах между сульфатами Na и K выявлено лишь одно соединение  $\text{Na, K}_3(\text{SO}_4)_2$  (глазерит), широко встречающееся в калийно-сульфатных месторождениях. В отсутствие же воды имеем одно соединение, образующееся при распаде твердых растворов указанных элементов ниже  $476^\circ$ . Но эти твердые растворы в тройной системе  $\text{Li, Na, K} \parallel \text{SO}_4$  при понижении температуры до  $784\text{--}816^\circ$  распадаются с образованием трех соединений, состав которых точно не установлен, равно как и идентичность одного из них с указанным соединением, устойчивым ниже  $476^\circ$ . Но температура распада этих твердых растворов в присутствии хлоридов тех же элементов понижается. Например, в системе  $\text{Na, K} \parallel \text{ClSO}_4$  в пределах  $686\text{--}736^\circ$ . Накопленный материал по расплавленным и водным многокомпонентным системам свидетельствует об огромном значении для комплексобразования термодинамических условий, в особенности в присутствии других компонентов в жидкой фазе. Установлена также повышенная устойчивость ряда комплексных соединений в присутствии одних компонентов растворителей и резкое понижение устойчивости в присутствии других компонентов.

Кроме того, установлено и направляющее влияние растворителей на состав и строение некоторых комплексных соединений. Все это свидетельствует о значительном влиянии среды и растворителя на комплексобразование. Изучение этого явления должно составить одну из важнейших задач исследования химии многокомпонентных систем.

Исследованием расплавов вышеуказанной четверной взаимной системы  $\text{Li, Na, K} \parallel \text{ClSO}_4$  (рис. 1)<sup>(1-9)</sup> установлено 17 комплексных соединений, из которых пять представляют собою двойные соли на ребрах трехгранной призмы состава (рис. 2) и три (II, III, IIII) — образуются при распаде твердых растворов сульфатов Na и K.

Исследование расплавов вышеуказанной четверной взаимной системы  $\text{Li, Na, K} \parallel \text{ClSO}_4$  (рис. 1) показало чрезвычайную сложность их взаимодействия, сближающую их с боратами и силикатами.

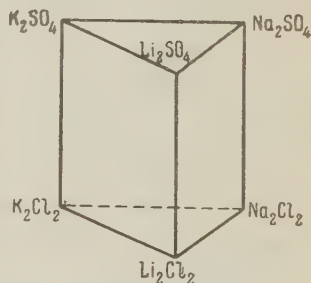


Рис. 1





На рис. 2 представлена разверстка внешних граней призмы. Она показывает, что сульфаты Li и Na образуют два соединения —  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а их хлориды — одно —  $\text{LiCl} \cdot \text{NaCl}$ ; между сульфатами Li и K — также два:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  и  $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ . Твер-

Таблица 1\*

| № фазового тетраэдра | Четвертая точка | Температура, °C | Состав в ионных % на боковую грань призмы |                 |                 |                              | Равновесные фазы   |
|----------------------|-----------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|------------------------------|--|
|                      |                 |                 | Li, Na    Cl, SO <sub>4</sub>             |                 |                 |                              |  |
|                      |                 |                 | Li <sup>+</sup>                           | Na <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> |  |
| I                    | E <sub>1</sub>  | 316             | 92,0                                      | 8,0             | 93              | 7                            | LiCl·NaCl, LiCl, KCl, Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        |
| II                   | E <sub>2</sub>  | 410             | 64,4                                      | 35,6            | 26,3            | 73,7                         | Д, [IX], NaCl, KCl   |
| III                  | E <sub>3</sub>  | 430             | 91,0                                      | 9,0             | 23,7            | 76,3                         | Г, [VIII], NaCl, Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>             |
| IV                   | E <sub>4</sub>  | 444             | 69,6                                      | 30,4            | 10,8            | 89,2                         | Д <sub>1</sub> , [VIII], [IX], NaCl                          |
| V                    | E <sub>5</sub>  | 445             | 60,4                                      | 39,6            | 12,0            | 88,0                         | [VII], [VIII], [IX], NaCl                                    |
| VI                   | E <sub>6</sub>  | 446             | 73,0                                      | 27,0            | 22,5            | 77,5                         | [VIII], [IX], KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>            |
| VII                  | E <sub>7</sub>  | 448             | 52,0                                      | 48,0            | 11,3            | 88,7                         | Д <sub>1</sub> , Д <sub>2</sub> , [IX], NaCl                 |
| VIII                 | E <sub>8</sub>  | 454             | 51,4                                      | 48,6            | 9,0             | 91,0                         | Д <sub>1</sub> , Д <sub>2</sub> , [VII], [IX]                |
| IX                   | E <sub>9</sub>  | 458             | 21,0                                      | 79,0            | 24,7            | 75,4                         | [I], [XI], NaCl, KCl   |
| X                    | E <sub>10</sub> | 464             | 35,0                                      | 65,0            | 12,5            | 77,5                         | [IV], [IX], NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>            |
| XI                   | E <sub>11</sub> | 466             | 36,6                                      | 63,4            | 11,5            | 88,5                         | Д <sub>2</sub> , [IX], [X], NaSO <sub>4</sub>                |
| XII                  | E <sub>12</sub> | 468             | 35,5                                      | 64,5            | 11,7            | 88,3                         | Д <sub>2</sub> , [X], NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |
| XIII                 | E <sub>13</sub> | 486             | 22,3                                      | 77,3            | 26,2            | 73,8                         | [II], [III], [XII], KCl                                      |
| XIV                  | E <sub>14</sub> | 490             | 43,0                                      | 57,0            | 11,6            | 88,4                         | [V], [VI], [VII], [IX]                                       |
| XV                   | E <sub>15</sub> | 520             | 30,3                                      | 69,7            | 11,8            | 88,2                         | [I], [IV], [V], [X]  |
| XVI                  | E <sub>16</sub> | 545             | 31,0                                      | 69,0            | 11,5            | 88,5                         | [I], [II], [V], [XI]   |
| XVII                 | E <sub>17</sub> | 548             | 37,2                                      | 62,8            | 11,5            | 88,5                         | [II], [III], [VI], [XII]                                     |
| XVIII                | E <sub>18</sub> | 550             | 37,7                                      | 62,3            | 11,8            | 88,2                         | [III], [VI], [IX], [XII]                                     |
| XIX                  | P <sub>1</sub>  | 364             | 83,0                                      | 17,0            | 17,0            | 83,0                         | LiCl·NaCl, KCl, NaCl, Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        |
| XX                   | P <sub>2</sub>  | 440             | 95,0                                      | 5,0             | 24,2            | 75,8                         | Д, Г, NaCl, KCl  |
| XXI                  | P <sub>3</sub>  | 444             | 91,0                                      | 9,0             | 22,0            | 78,0                         | Д, Г, [VIII], NaCl   |
| XXII                 | P <sub>4</sub>  | 445             | 97,0                                      | 3,0             | 24,0            | 76,0                         | Г, NaCl, KCl, Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                |
| XXIII                | P <sub>5</sub>  | 446             | 33,0                                      | 67,0            | 22,0            | 78,0                         | [IX], [XI], NaCl, KCl  |
| XXIV                 | P <sub>6</sub>  | 450             | 61,6                                      | 38,4            | 11,5            | 88,5                         | Д <sub>1</sub> , [VII], [VIII], NaCl                         |
| XXV                  | P <sub>7</sub>  | 454             | 68,0                                      | 32,0            | 11,4            | 88,6                         | Д <sub>1</sub> , [IX], NaCl, Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| XXVI                 | P <sub>8</sub>  | 460             | 18,0                                      | 82,0            | 25,5            | 74,5                         | [I], [X], [XI], KCl  |
| XXVII                | P <sub>9</sub>  | 463             | 32,0                                      | 68,0            | 22,5            | 77,5                         | [IX], [XI], [XII] KCl  |
| XXVIII               | P <sub>10</sub> | 465             | 19,4                                      | 80,6            | 25,2            | 74,8                         | [I], [II], [XI], KCl   |
| XXIX                 | P <sub>11</sub> | 467             | 29,6                                      | 70,4            | 20,8            | 79,2                         | [IX], [X], [XI], NaCl  |
| XXX                  | P <sub>12</sub> | 476             | 72,0                                      | 28,0            | 11,2            | 88,8                         | Д, [VII], [VIII], [IX]                                       |
| XXXI                 | P <sub>13</sub> | 478             | 34,5                                      | 65,5            | 11,5            | 88,5                         | Д <sub>2</sub> , [IV], [IX], Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| XXXII                | P <sub>14</sub> | 491             | 38,0                                      | 62,0            | 27,5            | 72,5                         | [IX], [XII], KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>             |
| XXXIII               | P <sub>15</sub> | 492             | 18,0                                      | 82,0            | 27,0            | 73,0                         | [I], [II], NaCl, KCl   |
| XXXIV                | P <sub>16</sub> | 500             | 33,7                                      | 66,3            | 14,5            | 85,5                         | [V], [IX], [X], [XI]   |
| XXXV                 | P <sub>17</sub> | 508             | 40,6                                      | 59,4            | 9,5             | 90,5                         | Д <sub>2</sub> , [V], [VII], [IX]                            |
| XXXVI                | P <sub>18</sub> | 510             | 16,0                                      | 84,4            | 24,0            | 76,0                         | [I], [X], NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>              |
| XXXVII               | P <sub>19</sub> | 515             | 24,0                                      | 76,0            | 28,0            | 72,0                         | [III], [XII], KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>            |
| XXXVIII              | P <sub>20</sub> | 518             | 46,6                                      | 53,4            | 26,0            | 74,0                         | Д, [IX], KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 |
| XXXIX                | P <sub>21</sub> | 520             | 34,6                                      | 65,4            | 7,4             | 92,6                         | Д <sub>2</sub> , [IV], [V], [IX]                             |
| XXXX                 | P <sub>22</sub> | 540             | 36,5                                      | 63,5            | 13,5            | 86,5                         | [II], [IX], [XI], [XII]                                      |
| XXXXI                | P <sub>23</sub> | 542             | 25,5                                      | 74,5            | 11,4            | 88,6                         | [I], [IV], [X], Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>              |
| XXXXII               | P <sub>24</sub> | 554             | 59,5                                      | 40,5            | 12,5            | 87,5                         | Д, [VI], [VII], [IX]   |
| XXXXIII              | P <sub>25</sub> | 552             | 32,0                                      | 68,0            | 11,6            | 88,4                         | [II], [V], [VI], [IX]  |
| XXXXIV               | P <sub>26</sub> | 560             | 29,0                                      | 71,0            | 12,5            | 87,4                         | [I], [V], [XI], [XII]  |
| XXXXV                | P <sub>27</sub> | 570             | 53,5                                      | 46,5            | 11,7            | 88,3                         | Д, [VI], [IX], K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                |
| XXXXVI               | P <sub>28</sub> | 580             | 47,3                                      | 52,7            | 11,5            | 88,5                         | [III], [VI], [IX], K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>            |

\* Г =  $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ; Д =  $\text{LiSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ; Д<sub>1</sub> =  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ; Д<sub>2</sub> =  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Внутренние фазы — [I], [II], [III], [IV], [V], [VI], [VII], [VIII], [IX], [X], [XI], [XII], E — четверная эвтектическая точка; P — четверная переходная точка.

дые растворы сульфатов Na и K внутри системы распадаются на три самостоятельные фазы ([II], [III] и [III]). В системе Li, Na, K||SO<sub>4</sub> имеется 5 внутренних фаз — [IV], [V], [VI], [VII] и [VIII], являющихся тройными сульфатами.

Для полного исследования диаграммы плавкости данной четверной взаимной системы нами было определено свыше 8000 точек—составов температуры кристаллизации, не считая повторных определений. На основании этих данных полностью изучены диаграммы плавкости 24 сечений через призму (треугольных и квадратных). Из этих сечений на рис. 3 показана диаграмма плавкости одного вертикального (книжного) сечения, а на рис 4. — горизонтального. С помощью изученных сечений внутри системы Li, Na, K||Cl, SO<sub>4</sub> выявлено четыре фазы — [IX], [X], [XI], [XII], являющиеся четверными гетероионными соединениями.

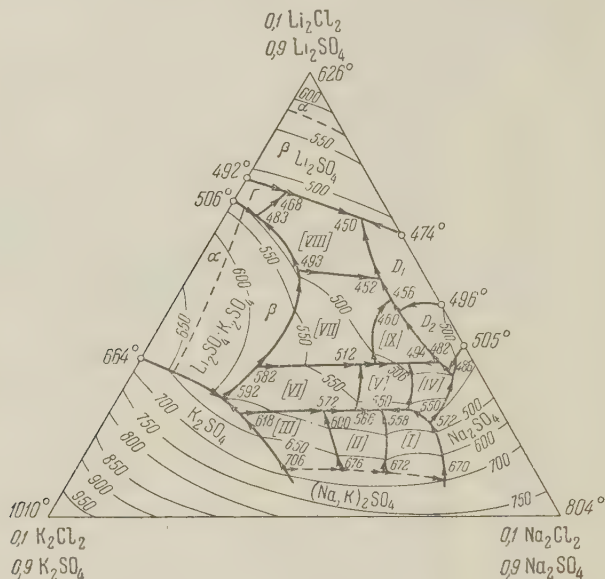


Рис. 4

Диаграмма этих сечений показывает, что основное комплексообразование происходит в интервале от 0 до 25—30% содержания хлоридов.

В системе Li, Na, K||Cl, SO<sub>4</sub> установлено 25 объемов кристаллизации, из которых некоторые образуют полиморфные модификации. С помощью экспериментальных данных и их графической обработки установлено наличие 46 четверных неинвариантных точек, из которых 18 эвтектические (табл. 1). Выявлено 139 моновариантных кривых равновесия 3 твердых фаз.

В заключение укажем, что диаграмма разбивается на 46 фазовых тетраэдров. Эта система является наиболее сложной из всех изученных многокомпонентных солевых систем.

Желательно полное исследование равновесия этих шести взаимных солей в водных растворах, а впоследствии и в более широком температурном интервале от замерзания до температуры расплавов с тем, чтобы получить полную картину влияния температуры и растворителей на химизм взаимодействия указанных компонентов.

Кубанский сельскохозяйственный институт  
Ростовский инженерно-строительный институт

Поступило  
25 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Бергман, Е. К. Акопов, Изв. Сектора физ.-хим. анал. АН СССР, **23**, 222 (1953).
- <sup>2</sup> Е. К. Акопов, А. Г. Бергман, Изв. Сектора физ.-хим. анал. АН СССР, **25**, 255 (1954).
- <sup>3</sup> Е. К. Акопов, А. Г. Бергман, Изв. Сектора физ.-хим. анал. АН СССР, **25**, 263 (1954).
- <sup>4</sup> Е. К. Акопов, А. Г. Бергман, ЖОХ, **24**, 1512 (1954).
- <sup>5</sup> Е. К. Акопов, А. Г. Бергман, ЖОХ, **25**, 3 (1955).
- <sup>6</sup> Е. К. Акопов, ЖОХ, **2**, 1019 (1956).
- <sup>7</sup> Е. К. Акопов, А. Г. Бергман, ЖНХ, **2**, 383 (1957).
- <sup>8</sup> Е. К. Акопов, А. Г. Бергман, ДАН, **102**, 83 (1955).
- <sup>9</sup> Е. К. Акопов, А. Г. Бергман, ДАН, **96**, 523 (1954).



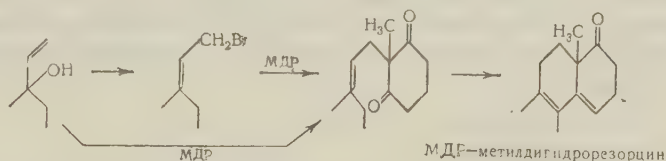
С. Н. АНАНЧЕНКО и И. В. ТОРГОВ

# НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

## СИНТЕЗ D-ГОМОЭКВИЛЕНИНА И D-ГОМОИЗОЭКВИЛЕНИНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 6 IV 1959)

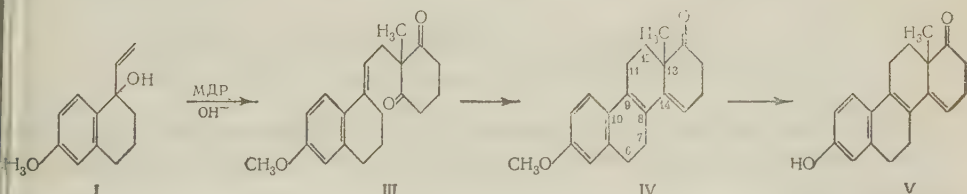
В одной из прежних работ (1) мы сообщили о синтезах три- и тетрациклических кетонов циклизацией дизамещенных дигидрорезорцина, осуществляемой под влиянием фосфорного ангидрида.



Исходные дикетоны могут быть получены как алкилированием метилдигидрорезорцина (1), так и конденсацией последнего с винилциклонолами (2), причем в зависимости от строения исходного карбинола оказывается удобным либо первый, либо второй способ.

Мы решили применить эти реакции к 1-винил-6-метокситетралолу-1 (I), чтобы построить тетрациклические системы с функциональными группами в положении 3 и 17, как в природных стероидах.

Действительно, при нагревании 1-винил-6-метокситетралола-1 (I) с 1-метилдигидрорезорцином (II) в присутствии гидроокиси триметилбензиламмония (тритона В) удалось получить 3-метокси- $\Delta^{1,3,5,9-8,14}$ -секо-D-гомоэстратетраендион-14,17 а (III) с выходом 41 %, считая на карбинол (I), и 60 %, считая на вступивший в реакцию дикетон (II). Циклизация дикетона (III) фосфорным ангидридом привела к 3-метокси- $\Delta^{1,3,5,8,14}$ -D-гомоэстрапентаену (IV):

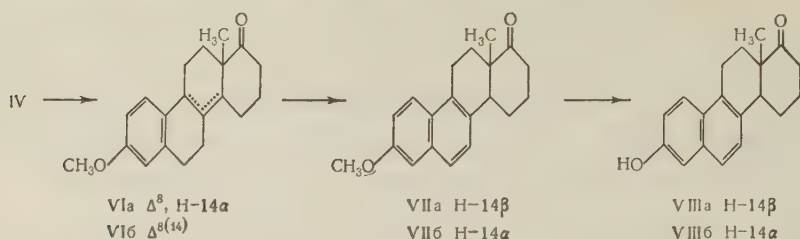


Строение дикетона (III) и кетона (IV) было подтверждено спектральными данными, а также последующими превращениями.

Деметилированием кетона (IV) нагреванием с хлоргидратом пиридина получен кетофенол (V). Этот же кетофенол (V) образуется при аналогичной обработке дикетона (III), т. е. реакция деметилирования последнего сопровождается циклизацией.

При гидрировании кетона (IV) в смеси спирта и пиридина образуется трудно разделяемая смесь транс-3-метокси- $\Delta^{1,3,5,8}$ -D-гомоэстратетраенон-7 а (VIa) и, по-видимому, его  $\Delta^{8(14)}$ -изомера (VI б). По аналогии с гидрированием сходного по строению 6,9-диметил- $\Delta^4,5$ -гексагидронафталинона-1 (2 б) присоединение водорода к кетону (IV) должно идти с наименее экра-

нированной стороны в положении 1,2 и 1,4. Эта смесь без разделения была подвергнута дегидрированию с палладием на угле при 330°, в результате чего были выделены метиловые эфиры *цис-D*-гомоэквиленина (VIIa) и *транс-D*-гомоэквиленина (VIIб). При деметилировании обоих кетонов получили *цис-D*-гомоэквиленин (VIIIa) и *транс-D*-гомоэквиленин (VIIIб).



Температуры плавления кетонов (VIIб), (VIIIa) и (VIIIб) совпали с литературными данными (<sup>3,4</sup>), точка плавления кетона (VIIa) оказалась на 50° выше величины, указанной Бахманном (<sup>3</sup>). У.ф. спектры кетонов (VIIa) и (VIIб) оказались весьма близкими к у.ф. спектру β-метоксинафталина. Пробы смешения *D*-гомоэквиленина (VIIIб) и его метилового эфира (VIIб) с заведомыми образцами не дали депрессии температуры плавления. Это

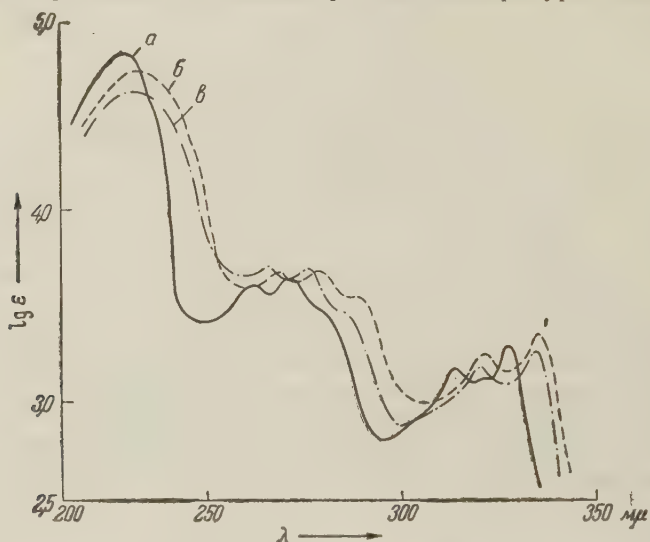


Рис. 1. У.ф.-спектры: а—β-метоксинафталина, б — метилового эфира *транс-D*-гомоэквиленина (VIIб), в — метилового эфира *цис-D*-гомоэквиленина (VIIa)

образцы были любезно предоставлены в наше распоряжение проф. Чанг Чином (Пекинский нефтяной институт), за что мы приносим ему сердечную благодарность.

Согласно указаниям Бахманна *транс-D*-гомоэквиленин (VIIIб) активен в дозах 50 γ против 30 γ для эквиленина при подкожной инъекции на мышцах.

### Экспериментальная часть

1-Винил-6-метокситетралол-1 (I) получен по методике, описанной нами ранее (<sup>5</sup>). Метилдигидрорезорцин (II) получен метилированием дигидрорезорцина.

**Конденсация** 1-винил-6-метокситетралола-1 (I) с метилдигидрорезорцином (II). Смесь 10 г карбинола (I), 6,2 г метилдигидрорезорцина (II), тритона В (из 1,3 г хлоргидрата и 0,4 г КОН в 3 мл спирта) и 12 мл ксилола нагревали 1 час при 120—130° в токе

юта. Раствор охладили, разбавили 50 мл эфира и отделили не вошедший в реакцию метилдигидрорезорцин (2,0 г). Эфирный раствор трижды промыли 5% раствором КОН, водой и сушили сульфатом магния. После фильтрования и отгонки растворителя остаток закристаллизовался. Получили 6,2 г дикетона (III) с т. пл. 89—90° (из спирта);  $\lambda_{\text{макс}}$  (в спирте) 267 мк ( $\lg \epsilon$  18); и.-к.-спектр (в хлороформе): 1720, 1694, 1601  $\text{см}^{-1}$ .

Найдено %: С 77,0; 76,7; Н 7,8; 7,9  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 76,9; Н 7,75

Циклизация дикетона (III). Смесь 12,7 г дикетона (III) и 1,2 г фосфорного ангидрида нагревали 7 минут при 120° и 95 мм. Продукт реакции обрабатывали раствором соды, экстрагировали хлороформом и экстракт сушили сульфатом магния. После фильтрования и отгонки растворителя остаток полностью закристаллизовался. Получено 11 г кетона (IV) с т. пл. 135—136° (из спирта);  $\lambda_{\text{макс}}$  (в спирте) 230, 308 мк ( $\lg \epsilon$  3,18, 3,49). И.-к.-спектр: 1699, 1598  $\text{см}^{-1}$ .

Найдено %: С 81,7; 81,5; Н 7,45; 7,4  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 81,6; Н 7,5

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 216—217° (из хлороформа).

Найдено %: N 12,0; 12,0  
 $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_4$ . Вычислено %: N 11,8

Деметилирование дикетона (III) и кетона (IV). Смесь 10 г сухого свежеприготовленного хлоргидрата пиридина и 0,4 г дикетона (III) нагревали 40 минут при 210—215° в токе азота. По охлаждении продукт смешивали с 200 мл 5% соляной кислоты и экстрагировали хлороформом. Экстракт взбалтывали несколько раз с 5% раствором КОН и щелочной раствор подкисляли. Выделено 0,23 г  $\Delta^{1,3,5,8,11}$ -D-гомоэстрапен-3-ола-17а (V), т. пл. 239—240° (сольват, из спирта).

Найдено %: С 80,2; 80,3; Н 7,2; 7,3  
 $4\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: С 80,1; Н 7,3

Нагреванием кетофенола (V) с уксусным ангидридом в пиридине (100°, 3 часа) получен ацетат, т. пл. 149—150°. Деметилирование кетона (IV) проводили аналогичным образом. Из 1 г кетона (IV) выделено 0,2 г кетофенола (V) с т. пл. 239—240°, не давшего депрессии т. плавления с образцом, полученным выше.

Гидрирование кетона (IV). 1 г кетона (IV) в смеси 15 мл спирта и 10 мл пиридина гидрировали в присутствии 5% палладия на углекислом кальции. Гидрирование шло быстро и за 10 минут поглотилось 84 мл водорода против 77 мл по теории, считая на одну двойную связь. Получено 0,74 г смеси кетонов (VIa) и (VIб) с т. пл. 124—127°, которую не удалось разделить кристаллизацией.  $\lambda_{\text{макс}}$  (в спирте) 276 мк ( $\lg \epsilon$  4,21).

Найдено %: С 80,8; 81,1; Н 8,3; 8,3  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 81,0; Н 8,2

Аналогичные результаты получены при гидрировании кетона (IV) в бензоле с палладием на угле и с платиной в этилацетате.

Дегидрирование смеси цис- и транс-кетонов (VIa и VIб). 2,36 г смеси кетонов (VIa) и (VIб) и 1,2 г 15% палладия на угле нагревали 10 минут при 320—330°, причем выделилось 180 мл газов (преимущественно водорода). По охлаждении смесь экстрагировали 200 мл кипящего хлороформа. Экстракт фильтровали, упаривали и остаток кристаллизовали из этилацетата. Выделено 0,4 г метилового эфира D-гомоэквиленина (VIIб), т. пл. 214—215° и 0,4 г его цис-изомера (VIIa) с т. пл. 175—176°.



Для кетона (VIIб)  $\lambda_{\text{макс}}$  (в спирте) 229,5, 267,5, 278, 288,5, 336 мμ (lg ε 4,73; 3,69; 3,72; 3,56; 3,26; 3,36).

Найдено %: С 81,35; 81,4; Н 7,7; 7,7  
C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 81,6; Н 7,5

Семикарбазон имеет т. пл. 243—245°. Бахманн дает для кетона (VIIб) 213—214° и для семикарбазона 244—246°. Для кетона (VIIа)  $\lambda_{\text{макс}}$  (в спирте): 228,6, 266, 276, 286, 319 и 335 мμ (lg ε 4,64; 3,68; 3,47; 3,20 и 3,30).

Найдено %: С 81,55; 81,8; Н 7,7; 7,7  
C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 81,8; Н 7,5

Бахманн дает для кетона (VIIа) т. пл. 125—126°<sup>(3)</sup>. Для β-метоксинафтали-

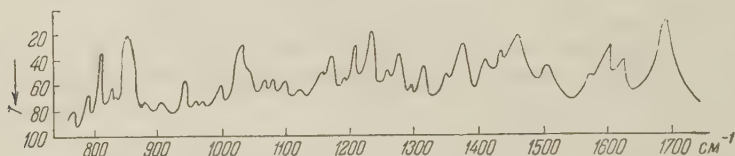


Рис. 2. И.-к.-спектр транс-*D*-гомоэквиленина (VIIб)

на  $\lambda_{\text{макс}}$  (в спирте) 227, 261,5, 271, 314 и 328 мμ (lg ε 4,85; 3,61; 3,65; 3,19; 3,30).

Проба смешения метилового эфира *D*-гомоэквиленина (VIIб) с образцом проф. Чанг-Чина<sup>(4)</sup> не дала депрессии температуры плавления.

Деметилирование кетонов (VIIа) и (VIIб) в цис- и транс-*D*-гомоэквиленины (VIIIа) и (VIIIб). Смесь 158 мг кетона (VIIа), 25 мл ледяной уксусной кислоты и 8 мл 48% бромистоводородной кислоты кипятили 1 час в токе азота. После охлаждения раствор вылили

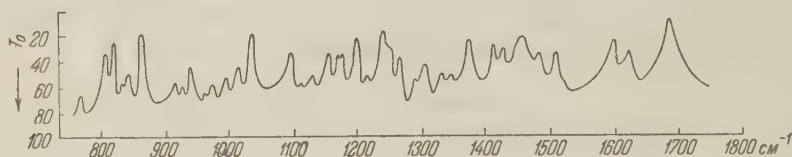


Рис. 3. И.-к.-спектр цис-*D*-гомоэквиленина (VIIIа)

в 30 мл воды, выпавший осадок отфильтровали и растворили в 75 мл 5% КОН. Щелочной раствор фильтровали, подкисляли соляной кислотой и экстрагировали эфиром. Из экстракта после упаривания и кристаллизации выделили 83 мг цис-*D*-гомоэквиленина (VIIIа) с т. пл. 244—245° (из спирта);  $\lambda_{\text{макс}}$  (в спирте) 228, 267,5, 278, 289, 324,5 и 338 мμ (lg ε 4,81; 3,75; 3,58; 3,33; 3,39). И.-к.-спектр см. рис. 3.

Аналогично, из 200 мг кетона (VIIб) было получено 50 мг *D*-гомоэквиленина (VIIIб) с т. пл. 234—235° (из спирта);  $\lambda_{\text{макс}}$  (в спирте) 230, 270, 281, 292, 326 и 339 мμ (lg ε 4,80; 3,68; 3,74; 3,59; 3,33 и 3,39). И.-к. спектр см. рис. 2. Бахманн дает для цис-изомера (VIIIа) т. пл. 239—240°, а для транс-изомера (VIIIб) — 232—233°<sup>(3)</sup>. Проба смешения *D*-гомоэквиленина (VIIIб) с образцом проф. Чанг-Чина<sup>(4)</sup> не дала депрессии температуры плавления.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
6 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов, Г. В. Александрова, ЖОХ, 26, 1482 (1956). <sup>2</sup> И. Н. Назаров, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, 112 (1959); ЖОХ, 26, 1175 (1956). <sup>3</sup> N. E. Bachmann, D. W. Holmes, J. Am. Chem. Soc., 63, 2592 (1941). <sup>4</sup> Chang Chin, Acta chim. sinica, (2), 21, 190 (1955). <sup>5</sup> И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Г. П. Верхолетова, ДАН, 112, 1067 (1957). <sup>6</sup> G. Stork, J. Am. Chem. Soc., 69, 578 (1947).

Академик А. А. БАЛАНДИН, Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ и Ю. И. ПЕТРОВ

## КОНФИГУРАЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

Мультиплетная теория катализа указывает на необходимость существования определенного структурного соответствия между реагирующей молекулой и тонкой структурой поверхности катализатора. Эти соотношения изучены на ряде примеров гетерогенного катализа (<sup>1-3</sup>). Теперь, в связи с тем, что принципы структурного и энергетического соответствия мультиплетной теории применены также и к ферментативному катализу (<sup>4-6</sup>), предстоит экспериментально проследить эти соотношения и в области асимметрического микрогетерогенного катализа. Подобные реакции представляют значительный интерес для теории катализа, поскольку в этом случае влияние зарамочных заместителей в индексе реакции сказывается особенно сильно. При этом эффективность стереоспецифического катализа зависит от степени структурного соответствия. Большой интерес в этой связи представляет расширение наших знаний о реакциях, катализируемых микрогетерогенными диссимметрическими катализаторами — моделями ферментов.

В качестве такого катализатора нами избран катализатор Скита — коллоидная платина или палладий с гуммиарабиком в качестве защитного коллоида. Этот катализатор использовался при гидрогенизации ряда соединений, содержащих кратные связи, в том числе и таких соединений, при гидрогенизации которых образуется диссимметрический атом углерода (например при получении производных эфедрина (?)). Однако появления оптической активности в продуктах реакции при применении таких коллоидных катализаторов в силу различных причин (возможная рацемизация, малое удельное вращение продукта реакции и т. д.) до сих пор не было отмечено. Между тем, как нам удалось выяснить (<sup>8</sup>), такой катализатор обнаруживает хотя и невысокую стереоспецифичность действия.

Платиновые и палладиевые катализаторы готовились по методике Скита (<sup>9</sup>), измененной согласно Карякину (<sup>10</sup>). Применялся гуммиарабик, раствор которого в воде имел  $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$ . В качестве асимметрической реакции избрано гидрирование  $C=O$ - и  $C=N$ -связей в кетокислотах и диоксимах. Исходные соединения выбирались с таким расчетом, чтобы иметь возможность обнаружить при измерении даже малые величины оптического вращения продукта асимметрического синтеза, если последний будет иметь место. В качестве таких соединений взяты фенил- и  $\alpha$ -нафтилглиоксиловые кислоты, дающие оксикислоты с большим удельным вращением: миндальную кислоту с  $[\alpha]_D^{20} = -157^\circ$  и  $\alpha$ -нафтилгликолевую кислоту с  $[\alpha]_D^{20} = +230^\circ$ . Следует отметить, что обе эти кислоты, вращающие в противоположных направлениях, принадлежат к одному конфигурационному ряду. Кроме того, исследовалось гидрирование  $N,N'$ -диацетилдифенилглиоксима в дифенилэтилендиамин, удельное вращение которого изменяется в широких пределах в зависимости от концентрации исследуемого раствора.

Фенилглиоксиловая (т. пл. 62—63°) и  $\alpha$ -нафтилглиоксиловая (т. пл. 104—105°) кислоты получены окислением щелочным перманганатом при 0° соответственно, ацетофенона и  $\alpha$ -нафтилметилкетона. Кетокислоты очищались сероуглеродом и перекристаллизовывались из  $\text{CCl}_4$ <sup>(11)</sup>. N,N'-Диацетилдифенилглиоксим (т. пл. 146—147°) готовился оксимированием бензила с последующим ацетилированием. Гидрирование проводилось в термостатированной каталитической утке при 600—700 качаниях в минуту, атмосферном давлении и 20—40° в растворе диоксана, уксусной кислоты или воды. Имея в виду, что палладиевые катализаторы в несколько раз активнее платиновых, в каждом опыте с платиновым катализатором бралось по 20 мл коллоидного раствора катализатора, содержащего 0,12 г платины и 0,2 г коллоида; в случае палладиевого катализатора бралось по 5 мл раствора

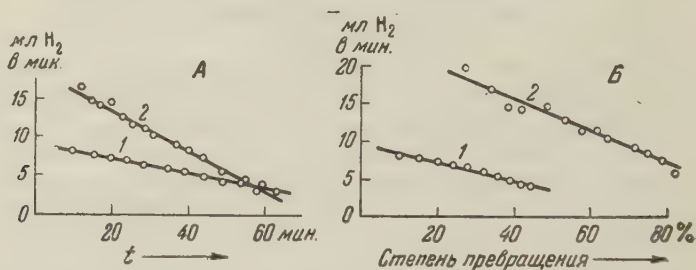


Рис. 1. Гидрирование фенилглиоксиловой кислоты (1) и N,N'-диацетилдифенилглиоксима (2) в зависимости от времени (А) и степени превращения (Б)

содержащего 0,03 г палладия и 0,10 г гуммиарабика. Во всех случаях при гидрировании поглощалось рассчитанное количество водорода. На рис. 1 показаны кинетические кривые гидрирования фенилглиоксиловой кислоты и диоксима в координатах скорость — время и скорость — степень превращения.

Таблица 1

| Оптически активный продукт                | Катализатор | $\alpha_D^{20}$<br>( $l = 1,9009$ ) | Конц-центр.<br>с, г в<br>100 г | Растворитель   | $[\alpha]_D^{20}$ | P (%)       | Конфигурация<br>ряд |
|---|-------------|-------------------------------------|--------------------------------|--|-------------------|-------------|---------------------|
| Миндальная кислота                        | Pd          | —0,071°<br>—0,052°                  | 5,0<br>4,0                     | $\text{CH}_3\text{COOH}$<br>$\text{CH}_3\text{COOH}$                                       | —0,74<br>—0,68    | 0,4<br>0,42 | D<br>D              |
| $\alpha$ -Нафтилгликолевая кислота        | Pd          | +0,03°                              | 1,2                            | $\text{CH}_3\text{COOH}$   | +1,2              | 0,6         | D                   |
| N, N'-Диацетилдифенил-этилендиамин        | Pt<br>Pt    | +0,074°<br>+0,65° ( $l=4$ )         | 0,32<br>0,38                   | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ | +12,5<br>+42,7    |             | D (?)               |
| N, N'-Диацетилдифенил-этилендиамин · 2HCl | Pd          | +0,05°                              | 1,4                            | $\text{H}_2\text{O}$   | +1,8              |             |                     |

По окончании реакции катализатор коагулировался подкислением раствора и последующим нагреванием или отделялся при экстрагировании продукта эфиром. При выделении продуктов реакции особое внимание обращалось на отделение их от следов левовращающего коллоида в виде кристаллизующихся производных. Миндальная и  $\alpha$ -нафтилгликолевая кислоты выделялись через их медные, серебряные или бариевые соли. Полученная миндальная кислота имела т. пл. 117,5—118,5° (смешанная проба плавления депрессии не обнаружила);  $\alpha$ -нафтилгликолевая кислота имела т. пл. 95° (с разм.). Диамин выделялся через солянокислую соль и карбаминат (т. пл. 106—107°); поляриметрически исследовалось основание.



Оптическое вращение измерялось на полутеневом поляриметре «Беллинг» в свете натриевой лампы с точностью отсчета  $0,01^\circ$  при средней ошибке измерения  $0,003 - 0,005^\circ$ . Процентное содержание оптически активного соединения в полученном продукте  $P(\%)$  определялось как отношение удельного вращения продукта реакции к удельному вращению оптически чистого соединения. Результаты наиболее характерных опытов приведены в табл. 1.

При рассмотрении приведенных в таблице данных обращает на себя внимание сравнительно высокая величина удельного вращения полученного диаминина.

Полученные данные позволяют обнаружить определенные конфигурационные соотношения между катализатором и реагирующими молекулами. Прежде всего, нужно отметить, что в исследованных случаях защитный коллоид (гуммиарабик) служил, по-видимому, диссимметрическим носителем, а не оптически активным растворителем. Иначе бы катализатор, подвергшийся коагуляции при реакции (в результате повышения температуры или при применении неподходящего растворителя) не терял бы стереоспецифичности действия. Под влиянием диссимметрической структуры носителя гуммиарабика, состоящего, главным образом, из остатков *L*-арабинозы, при гидрогенизации бензоилмуравьиной кислоты образуется небольшой избыток природной левовращающей миндальной кислоты, имеющей *D*-конфигурацию. К *D*-ряду принадлежит также полученная правовращающая нафтилглицоловая кислота. Это указывает на то, что при катализе примененный нами диссимметрический носитель действует избирательно, способствуя предпочтительному образованию кислоты с *D*-конфигурацией. Конфигурация образующегося оптически активного дифенилэтилендиамина, строение которого предполагает наличие асимметрии типа винной кислоты, также должна соответствовать структуре носителя. Следовательно, на основании знака вращения (образуется правовращающий диамин) его также можно отнести к *D*-ряду. Однако этот вывод нельзя считать окончательным, поскольку, как нашли Акабори с сотр. <sup>(12)</sup>, правовращающий диамин образуется и при асимметрическом гидрировании дифенилглюкоксида на катализаторе палладий на шелке, причем в исследованных условиях наблюдается образование аминокислот *L*-ряда (глутаминовая кислота, фенилаланин) при гидрировании соответствующих иминосоединений.

Полученные нами данные подтверждают наличие тесного конфигурационного соответствия между диссимметрическим катализатором (точнее, диссимметрическим носителем) и пространственной структурой реагирующей молекулы. Необходимость такого соответствия, которое следует считать основным условием асимметрического катализа, была отмечена при рассмотрении механизма асимметрического катализа с применением катализаторов на основе оптически активного кварца <sup>(13)</sup>.

В исследованном случае защитный коллоид служил не только стабилизатором золя металла, но и являлся диссимметрическим носителем, что подтверждается фактом асимметрического синтеза оксикислот и диамина, когда применялся катализатор с защитным коллоидом. Эта точка зрения подтверждается и специальными опытами, показавшими отсутствие оптической активности в продукте реакции (миндальной кислоте), если гидрирование фенилглюкоксиловой кислоты проводить в растворе гуммиарабика с катализатором палладий на силикагеле. Как показали работы Бредига, Вегнера, Коена и Райта и др. <sup>(2)</sup>, асимметризирующее влияние оптически активного растворителя на реакцию иногда проявляется, хотя и в малой степени. То, что в исследованном нами случае этого не было обнаружено, говорит о малом асимметризирующем действии примененного раствора полисахарида — гуммиарабика. Оно обнаруживается в каталитической реакции, когда коллоид становится одновременно и носителем. Наконец, полученные данные позволяют расширить наши представления о природе коллоидного катализатора, показывая, что частица металла находится не в сольватной обо-

лочке мицеллы, а непосредственно соприкасается с асимметрическими молекулами защитного коллоида, благодаря чему и становится возможным протекание асимметрической адсорбции и асимметрического катализа.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
18 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Баландин, Г. Р. Лурье, Г. М. Марукян, ДАН, 53, 131 (1946).  
<sup>2</sup> А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ДАН, 110, 571 (1956). <sup>3</sup> А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ДАН, 113, 585 (1957). <sup>4</sup> А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Биохимия, 23, 475 (1958). <sup>5</sup> Е. И. Клабуновский, Сборн. докл. Междунар. симпозиума по вопросам происхождения жизни, Изд. АН СССР, 1957, стр. 108.  
<sup>6</sup> Е. И. Клабуновский, Хим. науки и пром., 2, № 2, 197 (1957). <sup>7</sup> A. Skita, F. Keil, Ber., 62, 1142 (1929). <sup>8</sup> Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Ю. И. Петров, Сообщение на VIII Менделеевском съезде, М., 1959. <sup>9</sup> A. Skita, Ber., 45, 3584 (1912). <sup>10</sup> Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, М., 1955, стр. 447. <sup>11</sup> A. Claus, W. Neukranz, J. prakt. Chem., 44, 77 (1891); P. Voessnesk, Ber., 16, 640 (1883); E. Caille, C. R., 152, 393 (1911).  
<sup>12</sup> С. Акабори, Биохимия, 22, № 1—2, 154 (1957). <sup>13</sup> Е. И. Клабуновский, В. В. Патрикеев, ДАН, 78, 485 (1951).

М. П. ҚОЗИНА и С. М. СКУРАТОВ

## ЭНТАЛЬПИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ЛАКТАМОВ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 4 IV 1959)

Общие закономерности для процессов полимеризации гетероциклических соединений не могут быть установлены без систематического накопления материала в этой области. Рядом авторов (<sup>1,2</sup>) высказывалось утверждение, что различная способность к полимеризации гетероциклических соединений данного гомологического ряда в одних и тех же условиях должна объясняться изменением энтальпии и энтропии при этих реакциях. Однако настоящего времени отсутствует опытный материал, позволяющий количественно рассмотреть этот вопрос, хотя бы для одного ряда гетероциклических соединений.

Изменение энтальпии для процесса полимеризации может быть сравнительно легко найдено как разность теплот горения мономера и звена полимера (последнюю величину во многих случаях можно надежно вычислить). Значительно сложнее обстоит дело со значениями энтропии. Экспериментальные данные для соответствующих веществ почти полностью отсутствуют, а попытки оценить их вычислением не всегда могут привести к надежным значениям. В ряде наших работ (<sup>1,2</sup>) допускалось и Дейтоном с соавторами (<sup>3</sup>) на большом материале было показано, что изменение термодинамического потенциала при полимеризации карбо-циклических соединений (числом членов 5—8) в основном определяется изменением энтальпии ( $\Delta H$ ); изменение энтропии в этих реакциях сравнительно невелико. В последнее время экспериментально найдено, что изменение энтропии в реакции полимеризации  $\epsilon$ -капролактама мало (<sup>4</sup>). Таким образом, даже при отсутствии данных по энтропиям исследование теплот сгорания соответствующих веществ и вычисление по этим данным изменения энтальпии для реакции полимеризации (в некоторых случаях гипотетической) имеет смысл.

В одной из работ нами оценены  $\Delta H$  реакции полимеризации лактамов (числом членов в цикле от 5 до 8. Известно, что заместитель даже при атоме углерода понижает способность соединения к полимеризации (<sup>5</sup>). Еще более затрудняет полимеризацию амидов заместитель при атоме азота. Выказывались даже утверждения, что N-замещенные лактамы вообще не способны полимеризоваться (<sup>6</sup>). После того, как было установлено, что  $\alpha$ -метилэнантолактамы полимеризуются (<sup>7</sup>), казалось интересным получить данные, позволяющие оценить  $\Delta H$  реакции полимеризации для метилзамещенных лактамов с числом членов в цикле от 5 до 8.

В настоящей статье сообщаются результаты определения теплот сгорания  $\alpha$ -метилпирролидона, N-метилпиперидона, N-метилкапролактама, N-метилэнантолактама и nN-метилэтилпропионамида (теплота сгорания последнего вещества использовалась в расчетах). Все вещества были синтезированы тщательно очищены многократной перегонкой при уменьшенном давлении и токе сухого азота\*. Сжигались они в калориметрической бомбе в тонкостен-

\* Синтез и очистка веществ проводились в Институте искусственного волокна Д. Ф. Ерофеевой.



ных стеклянных ампулах. Чтобы исключить соприкосновение веществ влажным воздухом, наполнение ампул производилось непосредственно при перегонке (в токе сухого азота). Методика, примененная для измерения теплот сгорания, описана ранее (8). Количество сожженного вещества определялось в каждом опыте по количеству двуокиси углерода, найденному при анализе продуктов горения (поглощение  $\text{CO}_2$  аскаритом). Методика этого анализа (9) была отработана в серии опытов по сжиганию эталонной бензойной кислоты и позволяла определять  $\text{CO}_2$  при общем количестве  $\text{CO}_2$  около одного грамма с точностью  $\pm 0,02\%$ . Близкое соответствие количества двуокиси углерода, найденного в продуктах горения ( $\text{CO}_{2\text{найд}}$ ) и рассчитанного из их ходной навески вещества ( $\text{CO}_{2\text{расч}}$ ) являлось критерием полноты сгорания и чистоты препарата.

Физико-химические константы исследованных веществ и экспериментальные данные приведены в табл. 1.

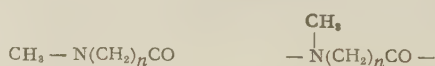
Таблица 1

| Соединения в жидком состоянии   | $n_D^{25}$ | $d_4^{25}$ | $-\Delta H_c^{25}$ ккал/моль | $\text{CO}_{2\text{найд}}/\text{CO}_{2\text{расч}}$ |
|---------------------------------|------------|------------|------------------------------|---|
| N-CH <sub>3</sub> -пирролидон   | 1,4670     | 1,0252     | $715,0 \pm 0,1$              | 1,0015  |
| N-CH <sub>3</sub> -пиперидон    | 1,4801     | 1,0271     | $870,0 \pm 0,1$              | 1,0000  |
| N-CH <sub>3</sub> -капролактam  | 1,4809     | 1,0115     | $1029,1 \pm 0,1$             | 1,0005  |
| N-CH <sub>3</sub> -энантолактam | 1,4880     | 1,0103     | $1187 \pm 0,3$               | 0,9999  |
| nN-метилэтилпропионамид         | 1,4400*    | 1,9075*    | $928,1 \pm 0,1$              | 1,0004  |

\* При 20°.

В графе 4 даны изменения энтальпии в ккал/моль (1 кал = 4,1840 абс. дж) при изотермическом (25°) сгорании исследуемых веществ в жидком состоянии при давлении 1 ат и при образовании в качестве продуктов реакции газообразных  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и жидкой воды при давлении 1 атм. Из полученных данных рассчитаны (для жидкого состояния) величины энтальпий реакции полимеризации ( $\Delta H_n$ ) всех исследованных лактамов по схеме:

$$\Delta H_n = \Delta H'_{\text{сгор}} \text{ мономера} - \Delta H''_{\text{сгор}} \text{ звена полимера в линейной молекуле}$$



$\Delta H'' = 156,3n + 245,3$  ккал, где  $n$  — число групп  $\text{CH}_2$ , величина 156,3 ккал —

инкремент теплоты сгорания на группу  $\text{CH}_2$  (10). Инкремент группы  $-\text{N}-\text{CO}-$  вычислен как разность найденной теплоты сгорания  $n\text{N}$ -метилэтилпропионамида и известной теплоты сгорания  $n$ -бутана (10); он оказался равным 245,3 ккал.

Интересно сравнить величины  $\Delta H_n$   $N$ -метилзамещенных лактамов с определенными нами ранее (1) таким же расчетом величинами  $\Delta H_n$  для незамещенных лактамов с тем же числом членов в цикле (табл. 2).

Как видно из приведенных данных,  $N$ -метилзамещенные лактамы при том же числе членов в цикле имеют меньшие величины энтальпии полимеризации по сравнению с незамещенными лактамами. В последнее время это отмечено и Юмото с соавторами в работе по изучению влияния боковой цепи на полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама (11). Из исследованных соединений наибольшая величина энтальпии полимеризации (3,9 ккал/моль

айдена для восьмичленного N-метилэнантолактама; она совпадает с вели-  
иной энтальпии полимеризации ε-капролактама. Таким образом, в обоих

Таблица 2

| Число<br>членов<br>в цикле | N-CH <sub>3</sub> замещен. лактамы |                                  | Лактамы                        |                                 |
|----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|                            | $\Delta H_n^{25}$ ккал<br>моль     | Способность к<br>полимеризации * | $\Delta H_n^{75}$ ккал<br>моль | Способность<br>к полимеризации* |
| 5                          | 0,8                                | Не полимер.                      | 1,1                            | Не полимер.                     |
| 6                          | -0,5                               | » »                              | 2,2                            | » »                             |
| 7                          | 2,3                                | » »                              | 3,8                            | Полимер.                        |
| 8                          | 3,9                                | Полимер.                         | 5,3                            | »                               |

\* Имеется в виду полимеризация при нагревании до 200—249°  
с небольшими количествами активаторов и при давлении 1 атм.

ядах соединений при величинах энтальпии полимеризации, меньших  
8 ккал/моль, вещества в указанных выше условиях не полимеризуются.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 III 1959

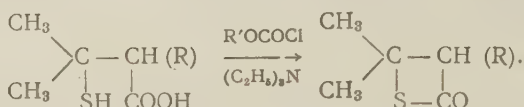
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Стрепихеев, С. М. Скуратов и др., ДАН, 102, № 1, 105 (1955).  
С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев и др., ДАН, 117, № 2, 263 (1957); № 3,  
2 (1957). <sup>3</sup> F. S. Dainton, T. R. E. Delvin, P. A. Small, Trans. Farad.  
s., 51, 1710 (1955). <sup>4</sup> И. Е. Пауков, В. П. Колесса, С. М. Скуратов,  
АН, 126, № 2 (1959). <sup>5</sup> З. А. Роговин, А. А. Стрепихеев, А. Прокофье-  
ва, ЖОХ, 17, № 7, 1322 (1947). A. Schäffler, W. Liegenbein, Chem. Ber., 88,  
9, 1374 (1955). <sup>6</sup> В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, М.—Л.,  
1950, стр. 232. <sup>7</sup> Р. С. Муромова, Канд. диссертация, Всесоюз. научн. инст.  
искусств. волокна, 1950. <sup>8</sup> С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев и др., Уч.  
зп. МГУ, 164, 73 (1953). <sup>9</sup> F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 6, 1, 37 (1931).  
E. I. Prosen, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 34, 263 (1945). <sup>11</sup> H. Ju-  
oto, K. Ida, N. Ogata, Bull. chem. Soc. Japan, 31, № 3 (1958).

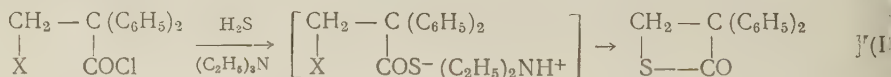
М. Г. ЛИНЬКОВА, Н. Д. ПАТРИНА и академик И. Л. КНУНЯНЦ

# НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИОТИОЛАКТОНОВ

Ранее мы показали, что  $\beta$ -меркаптокислоты при действии хлоругольного эфира в присутствии триэтиламина образуют  $\beta$ -пропиотиолактоны (<sup>1-3</sup>).

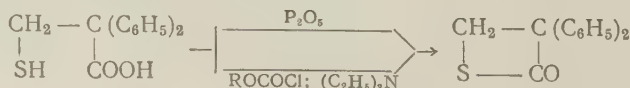


Оказалось, что те же тиолактоны с успехом могут быть получены при действии сероводорода на хлорангидриды  $\beta$ -галоидокарбоновых кислот. Этот способ выгодно отличается от ранее описанного тем, что не требует специального приготовления трудно доступных  $\beta$ -меркаптокислот, а также необходимости в выделении промежуточно образующихся  $\beta$ -галоидотиолкарбоновых кислот. Так, при действии сероводорода на хлорангидрид  $\beta$ -хлор- и  $\beta$ -бром- $\alpha,\alpha$ -дифенилпропионовой кислоты в растворе хлористого метилена в присутствии триэтиламина с выходом выше 90% был получен  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пропиотиолактон (I). Естественно, что первой стадией реакции является образование триэтиламмониевой соли  $\beta$ -галоидо- $\alpha,\alpha$ -дифенилтиолкарбоновой кислоты, которая легко циклизуется в соответствующий  $\beta$ -пропиотиолактон



Распространение этой реакции на хлорангидриды других  $\beta$ -галоидокарбоновых кислот показало, что этот новый способ является общим методом приготовления  $\beta$ -пропиотиолактонов. Так, из хлорангидридов  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этил-тио- $\beta$ -хлорпропионовой кислоты и  $\beta$ ,  $\beta$ -диметил- $\beta$ -бромпропионовой кислоты соответственно были получены  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилтио- $\beta$ -пропиотиолактон и ранее описанный  $\beta,\beta$ -диметил- $\beta$ -пропиотиолактон. Более тщательное исследование условий образования  $\alpha$ -пропиотиолактонов новым способом показало, что в зависимости от устойчивости образующегося  $\beta$ -пропиотиолактона в некоторых случаях вместо сероводорода можно употреблять сульфид натрия. Во избежание расщепления образующегося тиолактона с образованием  $\beta$ -меркаптотиолкарбоновых кислот при получении следует поддерживать низкую температуру, применять теоретическое количество триэтиламина и избегать большого избытка сероводорода.

В этом исследовании была показана также возможность образования  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пропиотиолактона ангидратизацией  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты как при действии хлоругольного эфира так и фосфорного ангидрида





Интересно отметить, что в отличие от  $\beta$ -меркаптокислот ангидратизация оксикислот идет преимущественно с образованием  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот. В случае же  $\alpha,\alpha$ -дизамещенных  $\beta$ -оксикислот  $\beta$ -пропиоактона также не образуется, а идет реакция, обратная альдольной конденсации (<sup>4,5</sup>)



Исключение в этом ряду представляет  $\beta,\beta$ -дитрифторметил- $\beta$ -оксипропионовая кислота, ангидратизацией которой недавно в нашей лаборатории был получен  $\beta,\beta$ -дитрифторметил- $\beta$ -пропиолактон.

## Экспериментальная часть

$\alpha,\alpha$ -Дифенил- $\beta$ -пропиотиолактон (I). а) К 2,2 г (0,0089 моля)  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты в 50 мл хлороформа при  $-10^\circ$  прибавляли 0,5 мл (0,0107 моля) триэтиламина и затем 0,9 мл (0,009 моля) хлороугольного эфира в 20 мл хлороформа. Смесь оставляли на 1 час. при  $-10^\circ$ , осаждали хлоргидрат триэтиламина абс. эфиром (200 мл) и оставляли до следующего дня при комнатной температуре. Хлоргидрат триэтиламина отфильтровывали, фильтрат промывали водой, сушили сульфатом магния и растворители отгоняли в вакууме при комнатной температуре. Остаток перекристаллизовывали из гептана. Выход 1,5 г (70%), т. пл.  $5-56^\circ$ . I представляет собою бесцветные иглы, легко растворимые в эфире, бензоле и хлороформе, трудно растворимые в гептане и нерастворимые в воде.

Найдено %: С 74,90; Н 5,25; S 12,46  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OS}$ . Вычислено %: С 75,00; Н 5,00; S 13,33

При расщеплении I 10%-ной водно-спиртовой щелочью (1 : 1) (3 часа  $-100^\circ$ ) получена  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -меркаптопропионовая кислота (85%), т. пл.  $197-199^\circ$  (т. пл. по литературным данным  $200-202,5^\circ$  (<sup>6</sup>)). Смешанная проба с заводским образцом  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты депрессии температуры плавления не дала.

б) 0,8 г (0,003 моля) измельченной  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты смешивали с 1,15 г (0,008 моля) фосфорного ангидрида, нагревали 1 час. на кипящей водяной бане и экстрагировали горячим петролевым эфиром. Получили 0,45 г (62%) I. При получении I в растворе мета-ксилола выход не изменился.

в) К раствору 3,23 г (0,01 моля) хлорангидрида  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -бромпропионовой кислоты в 35 мл хлористого метилена прибавляли по каплям раствор 2,64 г (0,011 моля)  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 35 мл спирта. Смесь упаривали досуха в вакууме, остаток экстрагировали эфиром, эфирный раствор промывали водой, сушили сульфатом магния. После удаления эфира получили I с количественным выходом.

г) 3,23 г (0,01 моля) хлорангидрида  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -бромпропионовой кислоты (или соответствующего количества хлорангидрида  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -хлорпропионовой кислоты) растворяли в 30 мл хлористого метилена и раствор насыщали сероводородом при  $-10^\circ$  в течение 1 часа. К раствору прибавляли по каплям в течение 30 мин. 2,8 мл (0,02 моля) триэтиламина в 5 мл хлористого метилена и 5 мл абс. эфира при одновременном насыщении сероводородом. Температуру повышали до комнатной и прибавляли 100 мл абс. эфира. После удаления выпавшего хлоргидрата и бромгидрата триэтиламина раствор промывали водой и сушили сульфатом магния. Растворитель удаляли. Получали 2,3 г (96%) I. Если после окончания прибавления триэтиламина продолжать пропускать сероводород еще в течение 10 час., то выход не превысит 40%, а в качестве побочного продукта получено 1,8 г (16%)

триэтиламмониевой соли  $\alpha, \alpha$ -дифенил- $\beta$ -меркаптотиолпропионовой кислоты, т. пл. 107—108° (из спирта).

Найдено %: C 66,78; H 7,89; N 4,09; S 16,67  
 $C_{21}H_{29}NOS_2$ . Вычислено %: C 67,20; H 7,73; N 3,73; S 17,06

$\alpha$ -Метил- $\alpha$ -этилтио- $\beta$ -пропиотиолактон (II). 50 мл  $CH_2Cl_2$  насыщали сероводородом при—10° 30 мин.; прибавляли по каплям при одновременном пропускании сероводорода 9,12 г (0,05 моля) хлорангидрида  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилтио- $\beta$ -хлорпропионовой кислоты в 25 мл абс. эфира, а затем 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина в 25 мл абс. эфира, пропускали еще 10 мин. ток  $H_2S$ . Через 1,5 часа прибавляли абс. эфир до полноты осаждения хлор-гидрата триэтиламина, фильтрат промывали водой и сушили сульфатом магния. Получили после удаления растворителей 4 г  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилтио- $\beta$ -пропиотиолактона в виде слабо-желтоватой жидкости, выход 50%, т. кип. 68—70/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,5425, удельный вес 1,154. MR найдено 44,21, вычислено 43,67. Мол. вес ( в бензоле криоскопически) 156.

Найдено %: C 43,55; H 6,29; S 39,07  
 $C_6H_{10}OS_2$ . Вычислено %: C 44,4; H 6,17; S 38,27

При расщеплении II водно-спиртовой соляной кислотой (1:1) (3 часа, ~100°) получена  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилтио- $\beta$ -меркаптопропионовая кислота, т. кип. 140—143°/1—2 мм. Аналогично из хлорангидрида  $\beta, \beta$ -диметил- $\beta$ -бромпропионовой кислоты получили  $\beta, \beta$ -диметил- $\beta$ -пропиотиолактон, выход 46%, т. кип. 33—34°/1—2 мм.

Бензиламид  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилтио- $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты. К 1,62 г (0,01 моля)  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилтио- $\beta$ -пропиотиолактона в 25 мл абс. эфира прибавляли 1,07 г (0,01 моля) бензиламина в 25 мл абс. эфира. Смесь оставляли в закрытой колбе без доступа воздуха при комнатной температуре до следующего дня и экстрагировали бензиламином из эфирного раствора 1N NaOH. При подкислении водного раствора 2 N  $H_2SO_4$  получили бензиламид  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилтио- $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты с количественным выходом, т. пл. 60—61° (из петролейного эфира)

Найдено %: C 57,18; H 7,16; S 23,56  
 $C_{13}H_{19}OS_2N$ . Вычислено %: C 58,00; H 7,06; S 23,79

Бензиламид  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилтио- $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты легко окисляется на воздухе в соответствующий дисульфид, т. пл. 121° (из асб. спирта).

Найдено %: C 58,07; H 6,90; S 24,01  
 $(C_{13}H_{18}OS_2N)_2$ . Вычислено %: C 58,20; H 6,71; S 23,90

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
20 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 3, 569. <sup>2</sup> И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, Е. Я. Первова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 4, 689. <sup>3</sup> И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, Е. Я. Первова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 4, 696. <sup>4</sup> H. Schnapp, App., 201, 70 (1880). <sup>5</sup> E. J. Jones, Ann., 226, 291 (1884). <sup>6</sup> H. E. Zaugg, H. J. Glenn et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 3912 (1957).

ХИМИЯ

Ю. ЛУКИНА, Л. А. НАХАПЕТЯН, В. А. ОВОВА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ  
РЯДА ЦИКЛОБУТАНА

До настоящего времени известно всего лишь несколько работ, посвященных изомеризации углеводородов ряда циклобутана. Так, В. Н. Ипатьев и Л. Тихоцкий<sup>(1)</sup> провели опыты по изомеризации метиленциклобутана под влиянием глинозема при 290—300° и нашли, что в условиях опыта имеет место размыкание четырехчленного кольца. О. Филипов<sup>(2)</sup> указал, что метиленциклобутан при пропускании над окисью алюминия при 300° почти нацело изомеризуется в метилциклобутен. При более высоких температурах (400—430°), по данным Дояренко<sup>(3)</sup>, из метиленциклобутана в присутствии окиси алюминия частично образуется изопрен.

Изомеризация метилциклобутана под влиянием окиси алюминия и окислительная реакция катализатора, при этом получалась смесь пентена-2, 2-метилбутена-1 и метилбутена-1. М. Б. Турова-Поляк и М. Ю. Лукина<sup>(5)</sup> изучили изомеризацию этилциклобутана под влиянием хлористого алюминия и установили, что при этом образуются метилциклопентан и циклогексан. Позднее И. Ипатьев и сотрудники<sup>(6)</sup> изучили поведение метил-, этил- и изопропилциклобутана в присутствии хлористого алюминия и нашли, что метилциклобутан при этом полимеризовался, а этил- и изопропилциклобутаны изомеризовались с расширением цикла до пяти- и шестичленного.

Приведенные работы не дают исчерпывающего представления ни об условиях, необходимых для изомеризации четырехчленного цикла, ни о продуктах реакции, что и побудило нас начать систематическую работу в этой области.

Мы решили исследовать поведение углеводородов ряда циклобутана в присутствии тех катализаторов, которые вызывают изомеризацию трех- и четырехчленных углеродных циклов. Уже ранее мы столкнулись с интересным явлением: в условиях хроматографической адсорбции на силикагеле алкилциклобутаны<sup>(7)</sup>, в противоположность алкилциклопропанам<sup>(8)</sup>, изомеризации не претерпевали, однако изопропенилциклобутан при этом нацело изомеризовался с расширением цикла до пятичленного<sup>(9)</sup>. Таким образом, на силикагеле поведение алкилциклобутанов резко отличалось от поведения алкилциклопропанов, который оказался даже менее устойчивым, чем алкилциклопропаны. В связи с этим наблюдением в настоящей работе в присутствии катализаторов, имеющих, подобно силикагелю, кислотный характер, изучалось поведение насыщенных углеводородов — этил-, изопропилциклобутана и ненасыщенных углеводородов этого же ряда с различным положением двойной связи в заместителе — изопропенил-, изопропилиденциклобутана.

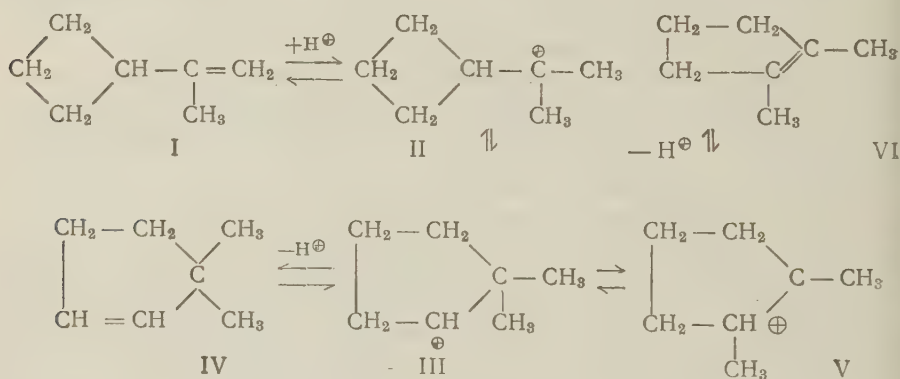
При этом было найдено, что алюмосиликат, нацело изомеризующий алкилциклопропаны при 50°<sup>(10)</sup>, даже при 250° не вызывал заметной изомеризации изопропилциклобутана. Кизельгур, приводящий к полной изомеризации алкилциклопропанов при 150°<sup>(10)</sup>, не изменял алкилциклобутанов



при 150°, 200°, 300° и 400°; лишь при 500° полученный катализат резко отличался по константам от исходного углеводорода, что можно отнести также за счет влияния высокой температуры. Таким образом было показано, что алкилциклобутаны в противоположность алкилциклопропанам являются достаточно устойчивыми соединениями в условиях изомеризации.

Ненасыщенные углеводороды ряда циклобутана и здесь вели себя совершенно по-другому. Так, в присутствии кизельгура изопропенилциклобутан полностью изомеризовался с расширением цикла до пятичленного у при 200°. На основании исследования спектров комбинационного рассеяния гидрированный изомеризат представлял собой смесь 1,2-диметилциклопентанов, содержащую следы 1,1-диметилциклопентана.

При пропускании через кизельгур в тех же условиях изопропилиденциклобутана был получен изомеризат, обладавший теми же свойствами и, следовательно, имевший тот же состав, что и в случае изопропенилциклобутана. Это подтвердилось и в опыте с силикагелем: катализат того же состава, что и в случае изопропенилциклобутана<sup>(8)</sup>, был получен при фильтровании через силикагель изопропилиденциклобутана. Таким образом было показано, что, независимо от положения двойной связи в заместителе, ненасыщенные углеводороды ряда циклобутана легко претерпевали изомеризацию, давая одни и те же продукты реакции в тех условиях, в которых алкилциклобутаны не изменялись. Здесь следует отметить, что все исследованные катализаторы способны вызывать передвижение двойной связи; поэтому, возможно, изомеризации цикла предшествовало передвижение двойной связи и в обоих случаях (изопропенил- и изопропилиденциклобутан) реагировал один и тот же ненасыщенный углеводород. Принимая во внимание, что, согласно современным представлениям реакции изомеризации в присутствии катализаторов кислого характера протекают по карбониево-ионному механизму<sup>(11)</sup>, превращения изопропенилциклобутана можно представить следующим образом:



В результате присоединения к I протона от катализатора образуется карбоний-ион II, входящий в состав полярного соединения  $\text{R}^+ \text{A}^-$ , где  $\text{A}^-$  - анион кислого катализатора. В дальнейшем II перегруппировывается в III (с расширением цикла), а затем либо происходит стабилизация с отрывом протона и образованием IV, либо сначала мигрирует метильная группа  $\text{III} \rightleftharpoons \text{V}$ , а затем уже происходит стабилизация с отрывом протона и образованием VI. Этот механизм объясняет наличие в гидрированном продукте изомеризации изопропенилциклобутана как 1,1-диметилциклопентана, так и 1,2-диметилциклопентанов. Становится также понятным, почему насыщенные углеводороды ряда циклобутана в этих условиях практически не изомеризуются или изомеризуются с большим трудом.

Углеводороды, необходимые для проведения настоящего исследования, синтезировались по ранее описанным методикам (<sup>5,7</sup>). Их константы приведены в табл. 1. Опыты по изомеризации в присутствии алюмосиликата

Таблица 1

| Углеводород             | Т. кип. °С<br>при 760 мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ |
|-------------------------|--------------------------|------------|------------|
| Этилциклобутан          | 70,4                     | 1,4020     | 0,7269     |
| Изопропилциклобутан     | 92,5                     | 1,4082     | 0,7380     |
| Изопропенилциклобутан   | 98,7                     | 1,4347     | 0,7743     |
| Изопропилиденциклобутан | 107,3                    | 1,4458     | 0,7825     |

и кизельгура проводились в паровой фазе. Количество катализатора во всех опытах было 10 мл (3,0 г), объемная скорость 0,2 час<sup>-1</sup>. Непредельные катализаты гидрировались в жидкой фазе, углеводороды выделялись, сушились и перегонялись.

Изучение поведения этилциклобутана в присутствии кизельгура. Этилциклобутан (около 2,5 г в каждом опыте) пропускался над катализатором при разных температурах. Катализаты, полученные при 200°, 300° и 400°, имели  $n_D^{20}$  1,4020 и  $d_4^{20}$  0,7265, т. е. представляли собой неизменившийся этилциклобутан. Катализат, полученный при 500°, имел  $n_D^{20}$  1,3898,  $d_4^{20}$  0,6826, мгновенно обесцвечивал бромную воду и имел бромное число 101.

Изучение поведения изопропилциклобутана в присутствии алюмосиликата. Изопропилциклобутан порциями по 2,0—4,0 г пропускался над катализатором при 200°, 225° и 250°. Во всех случаях катализаты лишь слегка различались по показателям преломления от исходного углеводорода. 9,3 г катализата от всех опытов имели  $n_D^{20}$  1,4086;  $d_4^{20}$  0,7390. Судя по спектрам комбинационного рассеяния катализат представлял собой неизменившийся изопропилциклобутан и содержал лишь следы 1,2-диметилциклопентана\*.

Изомеризация изопропенил- и изопропилиденциклобутана на кизельгуре. Изопропенилциклобутан (22,4 мл) пропускался над катализатором при 200°. Полученный продукт имел т. кип. 96—102°;  $n_D^{20}$  1,4406;  $d_4^{20}$  0,7891. При повторном пропускании над кизельгуром константы катализата не изменялись. Гидрированный продукт реакции имел т. кип. 92—97,5° (760 мм),  $n_D^{20}$  1,4155,  $d_4^{20}$  0,7592. Судя по спектрам комбинационного рассеяния, он представлял собой смесь 1,2-диметилциклопентанов (с преобладанием транс-формы), содержащую следы 1,1-диметилциклопентана. Изопропилиденциклобутан (5,0 г) пропускался над кизельгуром при 200°. Полученный изомеризат имел константы, очень близкие к константам катализата изопропенилциклобутана: т. кип. 96—102° (760 мм);  $n_D^{20}$  1,4400;  $d_4^{20}$  0,7888.

Изомеризация изопропилиденциклобутана на силикагеле в условиях адсорбционного хроматографического анализа. Изопропилиденциклобутан (8,0 г) был профильтрован через колонку, содержащую 130 г силикагеля марок

\* Спектры комбинационного рассеяния были определены в комиссии по спектроскопии при ОФМН АН СССР Х. Е. Стериним и В. Т. Александяном, за что мы выражаем им благодарность.

КСМ и ШСМ, (а) 14. Полученный продукт перегонялся при 100,0—104,0° и имел  $n_D^{20}$  1,4428. Гидрированный изомеризат (5 г) имел т. кип. 92,0—97,5° (760 мм) и  $n_D^{20}$  1,4157;  $d_4^{20}$  0,7580. Исследование спектра комбинационного рассеяния продукта реакции показало, что он представляет собой смесь ~20% цис-1,2-диметилциклопентана, ~70% транс-1,2-диметилциклопентана и ~10% 1,1-диметилциклопентана. Та же смесь была получена нами ранее при работе с изопропенилциклобутаном <sup>(9)</sup>.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило  
27 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Н. Ипатьев, Н. Л. Тихоцкий, ЖРХО, **36**, 760 (1904). <sup>2</sup> О. Филипов, ЖРХО, **46**, 1137 (1914). <sup>3</sup> М. Н. Дояренко, ЖРХО, **48**, 1 (1926). <sup>4</sup> Н. А. Розанов, ЖРХО, **61**, 2297 (1929). <sup>5</sup> М. Б. Турова-Поляк, М. Ю. Лукина, ЖОХ, **43**, 179 (1948). <sup>6</sup> H. Pines, W. D. Huppsman, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2315 (1953). <sup>7</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, ДАН, **101**, 683 (1955). <sup>8</sup> Б. А. Казанский, В. Т. Алексанян, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, № 6, 1118. <sup>9</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, № 11, 1421. <sup>10</sup> М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **123**, 105 (1958). <sup>11</sup> F. C. Whitmore, Chem. Eng. News, **26**, 668 (1948).



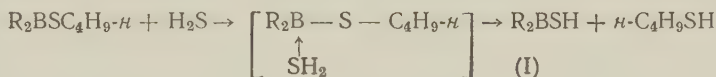
Б. М. МИХАЙЛОВ и Ю. Н. БУБНОВ

## ДИАЛКИЛТИОБОРНЫЕ КИСЛОТЫ И БОРЦИАНДИАЛКИЛЫ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 3 IV 1959)

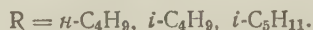
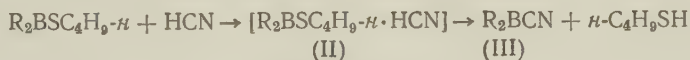
Эфиры диалкилтиоборных кислот, полученные нами действием серы или *n*-бутилмеркаптана <sup>(2)</sup> на бортриалкилы, обладают высокой реакционной способностью, значительно превосходящей реакционную способность кислородных аналогов. Дальнейшее изучение свойств тиоэфиров показало, что они способны реагировать не только с аминами, но и с сероводородом и синильной кислотой.

При пропускании сероводорода в нагретые до 140—180° тиоэфиры получают диалкилтиоборные кислоты (I) и меркаптан, который следует отогнать по мере его образования



Таким путем из *n*-бутиловых эфиров диалкилтиоборных кислот нами были получены ди-*n*-пропил, ди-*n*-бутил, диизоамилтиоборные кислоты, являющиеся первыми представителями данного типа органических соединений бора. Тиокислоты выдерживают без разложения перегонку в вакууме. При длительном нагревании при 180—250° ди-*n*-бутилтиоборная кислота разлагается с образованием сероводорода, водорода, бутилена, бутана и серосодержащих борорганических соединений, ближе пока не исследованных.

*n*-Бутиловые эфиры диалкилтиоборных кислот реагируют с синильной кислотой на холоду или при слабом нагревании с образованием борциандиалкилов (III), представляющих собой нитрилы неизвестных диалкилборкарбоновых кислот. При смешении эфирных растворов *n*-бутилового эфира ди-*n*-бутилтиоборной кислоты и HCN происходит разогревание с выделением вначале бесцветного студенистого осадка, что говорит об образовании на первой стадии реакции комплексных соединений (II), быстро претерпевающих дальнейшее превращение:



Определение молекулярного веса полученных борциандиалкилов криокопическим методом в бензоле показывает, что они в той или иной степени ассоциированы.

Ди-*n*-бутилцианбор является устойчивым на воздухе веществом, кристаллизующимся из эфира в виде шестигранных пластинок с т. пл. 57—58° имеющим учетверенный молекулярный вес  $((n-C_4H_9)_2BCN)_4$ . Диизобутилцианбор сравнительно устойчив на воздухе, имеет нерезкую температуру

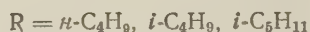
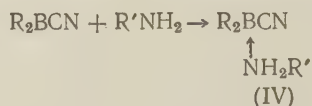
плавления и мол. вес 1900 (рассчитано 151). Диизоамилцианбор получил в виде густого, не кристаллизующегося при стоянии масла; в бензольном растворе он существует в виде димера.

В измеренном нами инфракрасном спектре поглощения наблюдается интенсивная полоса с частотой  $2256\text{ см}^{-1}$ , которая приписывается <sup>(3)</sup> нитрильной группе.

Борциандиалкилы реагируют при нагревании со спиртами, причем образуются эфиры диалкилтиоборных кислот и синильная кислота



При действии аминов на борциандиалкилы получают кристаллические комплексные соединения (IV), неустойчивые на воздухе:



Аминные комплексы, инфракрасные спектры которых измерялись запрещением их с бромистым калием, обладают полосой поглощения около  $2175\text{ см}^{-1}$ .

Полученные нами борциандиалкилы и их комплексные соединения с аминами являются первыми представителями комплексных органических соединений трехвалентного бора, содержащих циангруппу.

Из цианпроизводных четырехвалентного отрицательного бора известна натриевая соль трифенилцианборониевой кислоты, полученная Виттигом и Рафом <sup>(4)</sup> сплавлением трифенилбора с цианистым натрием, и цианборгидрид лития, синтезированный действием синильной кислоты на боргидрид лития.

## Экспериментальная часть

Все операции проводились в атмосфере азота.

**Ди-*n*-пропилтиоборная кислота.** В колбу Кляйзену с нисходящим холодильником помещали 27 г (0,145 моля) *n*-бутилового эфира ди-*n*-пропилтиоборной кислоты <sup>(2)</sup> и при нагревании (температура бани  $135\text{--}140^\circ$ ) в течение 5 час. пропускали сероводород с одновременной отгонкой *n*-бутилмеркаптана. После фракционирования продуктов реакции в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$  было получено 13 г (51,6%) ди-*n*-пропилтиоборной кислоты, т. кип.  $51\text{--}52^\circ/25\text{ мм}$ ,  $d_4^{20} 0,8093$ ,  $n_D^{20} 1,4423$ .

Найдено %: С 55,50; 55,76; Н 11,69; 11,49; В 8,44; 8,48  
 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{BS}$ . Вычислено %: С 55,40; Н 11,62; В 8,32

**Ди-*n*-бутилтиоборная кислота.** В *n*-бутиловый эфир ди-*n*-бутилтиоборной кислоты <sup>(1)</sup> (5,8 г, 0,027 моля) в течение 2 час. пропускали сероводород при температуре бани  $150^\circ$ , а затем еще 3 часа при  $170\text{--}180^\circ$ . Реакционная масса фракционировалась в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$ . Получено 2,1 г (49,6% теории) ди-*n*-бутилтиоборной кислоты, т. кип.  $82\text{--}83^\circ$  при 21 мм;  $d_4^{20} 0,8175$ ;  $n_D^{20} 1,4463$ .

Найдено %: С 60,80; 60,72; Н 12,05; 12,00; В 6,93; 7,04; М 162,158  
 $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{BS}$ . Вычислено %: С 60,76; Н 12,11; В 6,84; М 158,1

**Диизоамилтиоборная кислота.** В сырой *n*-бутиловый эфир диизоамилтиоборной кислоты, полученный действием 11,2 г *n*-бутилмеркаптана на 27 г триизоамилбора <sup>(2)</sup>, пропускали при нагревании (температура бани  $170\text{--}180^\circ$ ) в течение 5 час. сероводород с одновременной отгон-

ой образующегося *н*-бутилмеркаптана. Получили 19,1 г (84,7%) диизоамилтиоборной кислоты с т. кип. 80—81° при 8 мм;  $d_4^{20}$  0,8179;  $n_D^{20}$  1,4506.

Найдено %: С 64,94; 65,10; Н 12,38; 12,68; В 5,94; 6,02  
C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>BS. Вычислено %: С 64,51; Н 12,45; В 5,81

Полученные диалкилтиоборные кислоты представляют собой бесцветные жидкости с неприятным запахом; растворимы в органических растворителях, легко окисляются и гидролизуются.

**Ди-*н*-бутилцианбор.** К раствору 14,9 мл (0,07 моля) *н*-бутилового эфира ди-*н*-бутилтиоборной кислоты (1) в 10 мл абс. эфира добавляли 4 мл синильной кислоты в 5 мл эфира. С разогреванием образовывался белый студенистый осадок, который быстро исчезал, а реакционная смесь сначала расслаивалась, а затем при стоянии кристаллизовалась. Осадок дважды промывали эфиром (по 7 мл) и сушили в вакууме. Получили 10,08 г (95,8%) ди-*н*-бутилцианбора, т. пл. 62,5—63,5° (в запаянном капилляре). Вещество кристаллизуется из эфира в виде больших шестигранных пластинок, т. пл. 57—58° (в запаянном капилляре).

Найдено %: С 71,88; 71,44; Н 12,33; 12,17; В 7,06; 7,41; М 541  
C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>BN. Вычислено %: С 71,55; Н 12,01; В 7,16; М 151

Ди-*н*-бутилцианбор представляет собой бесцветное вещество со слабым запахом синильной кислоты; растворим в бензоле, ацетоне, четыреххлористом углероде, хлороформе; нерастворим в холодном спирте. Устойчив к кислороду воздуха (при стоянии в течение месяца в открытом бюксе температура плавления почти не изменилась).

**Действие *н*-бутилового спирта на ди-*н*-бутилцианбор.** Смесь 3,3 г (0,022 моля) ди-*н*-бутилцианбора и 3 мл (0,033 моля) *н*-бутилового спирта нагревали 0,5 час. при 120° (до прекращения кипения смеси) с одновременной отгонкой синильной кислоты. Выделилось 0,58 г (98,3 % теории) HCN. Остаток фракционировался в вакууме. Получили 3,07 г (77,5 % теории) *н*-бутилового эфира ди-*н*-бутилборной кислоты; т. кип. 106,5—107°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4230 (лит. данные: т. кип. 120—121°/24 мм (5)).

**Диизобутилцианбор.** К раствору 12,8 (0,057 моля) *н*-бутилового эфира диизобутилтиоборной кислоты (2) в 100 мл эфира прибавляли раствор 5 мл синильной кислоты в 10 мл эфира. После полного удаления в вакууме эфира и образовавшегося в результате реакции *н*-бутилмеркаптана оставалось густое бесцветное стеклообразное вещество, которое при стоянии в течение месяца затвердело. Соединение представляет собой полимер диизобутилцианбора, который, размягчаясь при 65°, полностью плавится при 145° (в запаянном капилляре).

Найдено %: С 71,73; 71,49; Н 12,03; 11,94; В 7,08; 6,81; М 1902  
C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>BN. Вычислено %: С 71,55; Н 12,01; В 7,11; М 151

Полимер диизобутилцианбора устойчив на воздухе, слабо пахнет синильной кислотой, плохо растворим в бензоле и эфире (при комнатной температуре).

**Диизоамилцианбор.** Раствор 12,1 г (0,05 моля) *н*-бутилового эфира диизоамилтиоборной кислоты (2) и 6 мл синильной кислоты в 35 мл абс. эфира нагревали 15 мин. до кипения. После удаления в вакууме избытка синильной кислоты, эфира и образовавшегося *н*-бутилмеркаптана получили 8,9 г (99,5%) сырого диизоамилианбора, который не кристаллизовался ни из растворителей, ни при стоянии в течение месяца. Анализ подвергался сырой продукт реакции.

Найдено %: С 71,08; 71,06; Н 12,58; 12,50; В 6,29; 6,51; М 358; 360  
C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>BN. Вычислено %: С 73,76; Н 12,38; В 6,04; М 179,2



Полученный диизоамилцианбор представляет собой густое масло, слабее пахнущее синильной кислотой; растворим в органических растворителях.

Комплекс диизобутилцианбора с анилином. Смесь 6,43 г (0,043 моля) диизобутилцианбора и 6,5 мл (0,07 моля) анилина в 30 мл абс. эфира нагревали до кипения. Выпавший осадок промывали эфиром. Получили 7,05 г (67,8%) комплекса диизобутилцианбора с анилином, т. пл. 101—102° (в запаянном капилляре). После перекристаллизации из эфира вещество имело т. пл. 96—97° (в запаянном капилляре).

Найдено %: С 73,43, 73,42; Н 10,51, 10,33; В 4,62, 4,65; М 252, 249  
C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>BN<sub>2</sub> Вычислено %: С 73,77; Н 10,32; В 4,43; М 244

Комплекс диизобутилцианбора с *n*-бутиламином.<sup>1</sup> Раствор 2,07 г (0,014 моля) диизобутилцианбора и 1,9 мл *n*-бутиламина в 30 мл абс. эфира нагревали до кипения в течение 30 мин., затем растворитель упаривали в вакууме до половины первоначального объема, а выделившийся осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Было выделено 2,88 г (93,8%) *n*-бутиламинового комплекса диизобутилцианбора в виде бесцветных игл с т. пл. 117—117,5° (в запаянном капилляре).

Найдено %: С 69,53, 69,73; Н 12,87, 13,08; В 4,83, 4,75  
C<sub>13</sub>H<sub>29</sub>BN<sub>2</sub>. Вычислено %: С 69,64; Н 13,04; В 4,83

Комплекс диизоамилцианбора с анилином. Аналогично описанному выше из 8,64 г (0,048 моля) диизоамилцианбора и 4,9 мл (0,054 моля) анилина в 15 мл абс. эфира получили 6,44 г (50,4%) комплекса диизоамилцианбора с анилином, т. пл. 110—112°. После двух перекристаллизаций из эфира получили 2,25 г комплекса с т. пл. 115—115,5° (в запаянном капилляре).

Найдено %: С 74,98, 74,96; Н 10,83, 10,75; В 4,08, 4,12; М 278, 286  
C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>BN<sub>2</sub>. Вычислено %: С 75,00; Н 10,74; В 3,97; М 272,2

Комплекс ди-*n*-бутилцианбора с анилином. К раствору 2,58 г (0,017 моля) ди-*n*-бутилборнитрила в 15 мл абс. эфира прибавляли 1,9 мл (0,021 моля) анилина в 2 мл абс. эфира. Выпавший белый осадок два раза промывали эфиром (по 3—4 мл) и сушили в вакууме. Получили 2,35 г (61% теории) комплекса ди-*n*-бутилцианбора с анилином, т. пл. 110—111,5°. После двух перекристаллизаций из абс. эфира вещество имело т. пл. 111—112° (в запаянном капилляре).

Найдено %: С 73,90, 73,52; Н 10,34, 10,37; В 4,32, 4,80; М 213  
C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>BN<sub>2</sub>. Вычислено %: С 73,77; Н 10,32; В 4,43; М 244

Все аминные комплексы диалкилцианбора представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в ацетоне, ограниченно растворимые в бензоле и эфире, нерастворимые в четыреххлористом углероде. Анилиновые комплексы легко окисляются на воздухе, их бензольные растворы при стоянии чернеют.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
31 III 1959

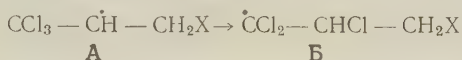
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 172.  
<sup>2</sup> Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН, 126, № 1 (1959).  
<sup>3</sup> Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, М., 1957; J. J. Mc Bride, H. C. Beaschell, J. Am. Chem. Soc., 74, 5247 (1952). <sup>4</sup> G. Wittig, P. Raif, Ann., 573, 195 (1951) <sup>5</sup> J. Johnson, M. G. van Campen, J. Am. Chem. Soc., 60, 121 (1938).

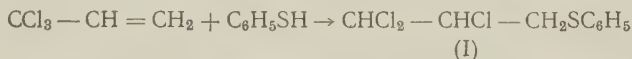
Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, член-корреспондент АН СССР  
Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, Р. Г. ПЕТРОВА и А. Б. ТЕРЕНТЬЕВ

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,1,1-ТРИХЛОРПРОПЕНА С МЕРКАПТАНАМИ

Для 1,1,1-трихлорпропена известны, по крайней мере, три типа реакций присоединения <sup>(1)</sup>: электрофильное присоединение, например, бромноватистой кислоты, текущее против правила Марковникова; нуклеофильное присоединение, текущее с аллильной перегруппировкой, и радикальное присоединение, текущее с перегруппировкой промежуточно образующихся радикалов типа «А» в радикалы типа «Б»:



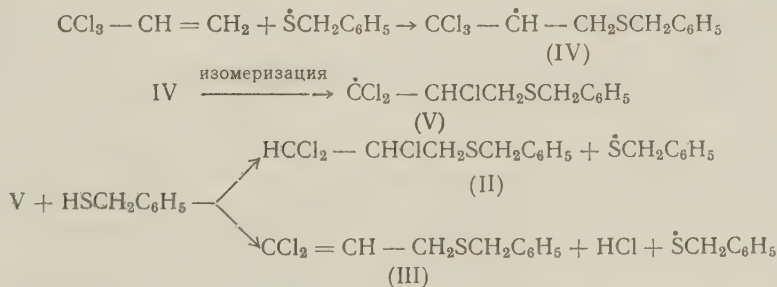
В настоящей работе было исследовано присоединение тиофенола и бензилмеркаптана к 1,1,1-трихлорпропену. При проведении реакции 1,1,1-трихлорпропена с тиофенолом при освещении лампой накаливания (100 в) получен 2,3,3-трихлорпропилфенилсульфид по схеме:



Строение полученного сульфида было доказано встречным синтезом его из 1-бром-2,3,3-трихлорпропана и тиофенолята натрия. Кроме того, нахождение атомов галоида у соседних атомов углерода подтверждено частичным дехлорированием сульфида (I) с образованием смеси цис-транс изомеров 3-хлорпропен-2-ил-фенилсульфида; транс-изомер был выделен и идентифицирован с заведомо полученным транс-изомером 3-хлорпропен-2-ил-фенилсульфида <sup>(2)</sup>. Таким образом, в данных условиях реакция идет по гомолитическому механизму. В случае же бензилмеркаптана при проведении реакции в аналогичных условиях мы наблюдали образование двух продуктов — 2,3,3-трихлорпропилбензилсульфида (II) и 3,3-дихлорпропен-2-ил-бензилсульфида (III) с значительным преобладанием последнего.

Строение сульфидов (II) и (III) доказано встречным синтезом из соответствующих галоидалкилов и бензилмеркаптида натрия.

Кроме того, установлено, что в процессе реакции выделяется хлористый водород в количестве, соответствующем количеству полученного сульфида (III). Образование этих продуктов может быть объяснено следующей схемой:



Менее вероятно, что образование сульфида (III) идет по механизму нуклеофильного присоединения.

При проведении реакции 1,1,1-трихлорпропена с тиофенолом в присутствии серы в качестве ингибитора радикальных процессов был получен 3,3,3-трихлорпропилфенилсульфид, строение которого подтверждено изучением и.-к. спектра, показавшего отсутствие частот, характерных для метильной группы.

### Экспериментальная часть

1. Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с тиофенолом. а) Смесь 29 г (0,2 моля) 1,1,1-трихлорпропена и 11 г (0,1 моля) тиофенола перемешивалась при освещении лампой накаливания (100 в) в течение 4 часов (температура внутри колбы 80—90°). При фракционировании после отгонки исходных продуктов было выделено 8,7 г (34,5% от теории) 2,3,3-трихлорпропилфенилсульфида, который после повторной перегонки имел т. кип. 119° при 2 мм,  $n_D^{20}$  1,5908,  $d_4^{20}$  1,3515.

Найдено %: С 43,29; 43,41; Н 3,45; 3,37  
 $C_9H_9Cl_3S$ . Вычислено %: С 42,27; Н 3,52

4,5 г сульфида были окислены перекисью водорода в среде ледяной уксусной кислоты при нагревании. Получено 4 г (80% от теории) 2,3,3-трихлорпропилфенилсульфона, т. пл. 61—62° (из спирта).

Найдено %: С 37,44; 37,57; Н 3,14; 3,14; Cl 37,15; 37,01; S 11,08; 11,29  
 $C_9H_9Cl_3SO_2$ . Вычислено %: С 37,56; Н 3,13; Cl 37,04; S 11,13

Проба смешанного плавления с заведомо полученным 2,3,3-трихлорпропилфенилсульфоном (опыт 4) депрессии не дала.

б) Смесь 43 г (0,3 моля) 1,1,1-трихлорпропена, 29 г (0,27 моля) тиофенола и 2 г элементарной серы была нагрета в течение 5 часов при 115°. После отгонки исходных веществ получено 19 г (35,4% от теории) 3,3,3-трихлорпропилфенилсульфида, который после повторной перегонки имел т. кип. 119° при 2 мм,  $n_D^{20}$  1,5838,  $d_4^{20}$  1,3650.

Найдено %: С 42,88; 42,76; Н 3,55; 3,51  
 $C_9H_9Cl_3S$ . Вычислено %: С 42,27; Н 3,52

При окислении сульфида получен 3,3,3-трихлорпропилфенилсульфон, т. пл. 104—105° (из спирта).

Найдено %: С 37,54; 37,73; Н 3,21; 3,17; Cl 36,62; 36,65; S 11,15; 11,02  
 $C_9H_9Cl_3SO_2$ . Вычислено %: С 37,56; Н 3,13; Cl 37,04; S 11,13

2. Взаимодействие 2,3,3-трихлорпропилфенилсульфида с цинком. Раствор 9,7 г 2,3,3-трихлорпропилфенилсульфида в метаноле был нагрет с 3 г цинковой пыли в течение 14 час. После разбавления водой реакционная смесь была экстрагирована эфиром. Эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме. Получено 3,5 г 3-хлорпропен-2-илфенилсульфида с т. кип. 79—80° при 1 мм,  $n_D^{20}$  1,5910,  $d_4^{20}$  1,1793. Найдено  $MR$  52,87. Вычислено  $MR$  52,63.

Найдено %: С 58,29; 58,37; Н 5,00; 4,92; Cl 19,30; 19,17  
 $C_9H_9ClS$ . Вычислено %: С 58,53; Н 4,87; Cl 19,24

При окислении 3,3 г сульфида получено 2,5 г маслообразной смеси сульфонов, из которой удалось выделить 1,3 г кристаллического транс-3-хлорпропен-2-ил-фенилсульфона с т. пл. 67° (из спирта). Проба смешанного плавления с заведомо полученным транс-3-хлорпропен-2-ил-фенилсульфоном (опыт 4) депрессии не дала.

3. Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с бензилмеркаптано. Смесь 24,8 г (0,2 моля) бензилмеркаптана и 43,4 г (0,3 моля) 1,1,1-трихлорпропена была освещена лампой накаливания (100 в)



течение 9 часов при температуре 110—115°. После отгонки исходных веществ остаток фракционирован и собраны фракции:

1. Т. кип. 98—103° при 1 мм; вес 18,2 г.

2. Т. кип. 120—130° при 1 мм; вес 5,8 г.

Из 1-й фракции при повторной разгонке был выделен 3,3-дихлорпропен-2-ил-бензилсульфид с т. кип. 90,5—91° при 0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5845,  $d_4^{20}$  1,2551. Найдено  $MR$  62,17, вычислено  $MR$  62,12.

Найдено %: С 50,86; 50,73; Н 4,20; 4,23  
 $C_{10}H_{10}Cl_2S$ . Вычислено %: С 51,50; Н 4,29

При окислении 1,2 г этого сульфида выделено 1,2 г сульфона (88% от теории), т. пл. 93—94° (из спирта). Проба смешанного плавления с заведомо полученным 3,3-дихлорпропен-2-ил-бензилсульфоном (опыт 4) депрессии не дала.

Из 2-й фракции при повторной перегонке был выделен 2,3,3-трихлорпропилбензилсульфид с т. кип. 114—115° при 0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5793,  $d_4^{20}$  1,3244. Найдено  $MR$  67,65; вычислено  $MR$  67,45.

Найдено %: С 44,74; 44,66; Н 4,12; 4,14; Cl 39,16; 38,94  
 $C_{10}H_{11}Cl_3S$ . Вычислено %: С 44,52; Н 4,08; Cl 39,52

При окислении 1,5 г сульфида получено 1,5 г (89% от теории) сульфона т. пл. 100—101° (из спирта).

Найдено %: С 39,77; 39,63; Н 3,61; 3,62; Cl 35,54; 35,30  
 $C_{10}H_{11}Cl_3SO_2$ . Вычислено %: С 39,80; Н 3,64; Cl 35,32

Проба смешанного плавления с заведомо полученным 2,3,3-трихлорпропилбензилсульфоном (опыт 4) депрессии не дала.

В специально поставленном опыте, исходя из 0,15 моля бензилмеркаптана, было получено 0,035 моля хлористого водорода, что примерно соответствует количеству выделенного 3,3-дихлорпропен-2-ил-бензилсульфида (0,5 г).

4. Взаимодействие фенил- и бензилмеркаптидов с натрием с  $CCl_2=CH-CH_2Cl$ ,  $CHCl=CH-CH_2Cl$ ,  $CHCl_2-CHCl-CH_2Br$ . а) Из 19 г 1-бром-2,3,3-трихлорпропана (0,084 моля) и тиофенолята натрия (из 10 г тиофенола и 1,93 г натрия) в среде абс. спирта при температуре 50—60° было получено 11,9 г (55,6% от теории) 2,3,3-трихлорпропилбензилсульфида с т. кип. 131° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,5885,  $d_4^{20}$  1,3574. При окислении 3 г сульфида получено 2,7 г (79,5% от теории) 2,3,3-трихлорпропилбензилсульфона, т. пл. 61—62° (из спирта).

Аналогично получены:

б) Из транс-1,3-дихлорпропена и  $C_6H_5SNa$  — транс-3-хлорпропен-2-илбензилсульфид (46,2% от теории), т. кип. 69° при 0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5922,  $d_4^{20}$  1,1706. Сульфид т. пл. 68,5° (из спирта).

Найдено %: С 50,03; 50,10; Н 4,11; 4,18; Cl 16,07; 16,28  
 $C_6H_9ClO_2S$ . Вычислено %: С 49,88; Н 4,15; Cl 16,40

в) Из 1-бром-2,2,3-трихлорпропана и  $C_6H_5CH_2SNa$  — 2,3,3-трихлорпропилбензилсульфид, т. кип. 123—124° при 1 мм, сульфид т. пл. 100° (из спирта).

г) Из 1,1,3-трихлорпропена-1 и  $C_6H_5CH_2SNa$  — 3,3-дихлорпропен-2-илбензилсульфид, т. кип. 98—99° при 1 мм,  $n_D^{20}$  1,5845,  $d_4^{20}$  1,2580.

Найдено %: С 51,98; 51,88; Н 4,09; 4,17  
 $C_{10}H_{10}Cl_2S$ . Вычислено %: С 51,50; Н 4,29

Сульфид т. пл. 93,5—94,5° (из спирта).

Найдено %: С 45,17; 45,18; Н 3,52; 3,62; Cl 26,41; 26,62  
 $C_{10}H_{10}Cl_2SO_2$ . Вычислено %: С 45,28; Н 3,77; Cl 26,80

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
6 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. хим., 1956, № 6, 665 (1956). <sup>2</sup> Р. В. D. de la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1952, 3331.

Член-корреспондент АН СССР А. В. НИКОЛАЕВ,  
С. М. ШУБИНА и Н. М. СИНЦЫН

## ЭКСТРАКЦИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПРОИЗВОДНЫМИ БУТИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 27 IV 1959)

Данное сообщение является частью работы по изучению экстракционных свойств ряда бутилфосфорных соединений: трибутилфосфата  $(C_4H_9O)_3PO$  (ТБФ), дибутиловый эфир бутилфосфиновой кислоты  $(C_4H_9O)_2C_4H_9PO$  (ДЭБФ), бутиловый эфир дибутилфосфиновой кислоты  $(C_4H_9O)(C_4H_9)_2PO$  (БЭДФ) и трибутилфосфиноксида  $(C_4H_9)_3PO$  (ТБФО).

В работе Л. Л. Бергера <sup>(1)</sup> показано, что производные бутилфосфиновых кислот являются более эффективными, чем ТБФ, экстрагентами для таких важных элементов, как уран и плутоний.

Ввиду того что экстракция урана и плутония обычно производится из азотнокислых растворов, возникает необходимость изучить распределение азотной кислоты между водными растворами и указанными органическими растворителями. В литературе имеются данные о поведении азотной кислоты при экстракции ТБФ (первым членом изучаемого ряда <sup>(2-4)</sup>). Сведения об извлечении азотной кислоты другими представителями приведенного ряда не найдено. Последнее обстоятельство послужило поводом к исследованию экстракции азотной кислоты эфирами бутилфосфиновых кислот трибутилфосфиноксидом.

В данной работе изучалась зависимость распределения азотной кислоты от концентрации используемого экстрагента и наличия уранил-нитрата в растворе. Опыты проводились в делительных воронках при отношении объемов водной и органической фаз 1 : 1. В качестве разбавителя экстрагентов использовались предельные высококипящие углеводороды (ПВУ) и четыреххлористый углерод. Все применяемые экстрагенты подвергались предварительной очистке. Концентрация азотной кислоты в равновесных фазах определялась прямым титрованием 0,1 N щелочью, а в присутствии уранилнитрата потенциометрически. Титрование органической фазы проводилось в водно-спиртовом растворе. В качестве индикатора применялся метил-рот. Исходная концентрация азотной кислоты во всех опытах была постоянной и равной 1 N. Концентрация уранил-нитрата в водном растворе 30 г/л.

По данным табл. 1, в которой представлены результаты опытов, извлечение азотной кислоты значительно увеличивается с повышением концентрации экстрагентов в ПВУ.

При переходе в ряду от ТБФ к ТБФО экстракция азотной кислоты резко возрастает (см. рис. 1). Так например, при сравнении 10%-ных ТБФ, БЭДФ в ПВУ и 10%-ного ТБФО в  $CCl_4$  по их способности извлекать азотную кислоту, оказалось, что в ТБФ переходит 3%, в БЭДФ — 19%, а в ТБФО — 30% кислоты.

При экстракции азотной кислоты, с увеличением концентрации БЭДФ и разбавителе выше ~50%, замечено аномальное понижение извлечения кислоты по сравнению с другими экстрагентами этого ряда (см. рис. 1 и табл. 1).

При экстракции азотной кислоты 5% раствором ТБФО в ПВУ\* наблюдалось выделение второй органической фазы, являющейся, по-видимому, соединением ТБФО с  $\text{HNO}_3$  по аналогии с установленным ранее ТБФ· $\text{HNO}_3$  (2). Подтверждением этому может служить тот факт, что в объеме

Таблица 1

| Экстрагент            | Концентрация экстрагента в разбавителе, объемн. % | Нормальность $\text{HNO}_3$ в органической фазе | Нормальность $\text{HNO}_3$ в водной фазе* | Процент извлечения |
|-----------------------|---|---|--|--------------------|
| ТБФ                   | 5   | 0,03  | 0,97                                       | 3                  |
|                       | 20  | 0,084   | 0,92                                       | 8,4                |
|                       | 100   | 0,653   | 0,347                                      | 65,3               |
| ДЭБФ                  | 5   | 0,06  | 0,94                                       | 6                  |
|                       | 10  | 0,101   | 0,899                                      | 10,1               |
|                       | 20  | 0,2   | 0,802                                      | 19,8               |
|                       | 100   | 0,86  | 0,14                                       | 86,0               |
| БЭДФ                  | 5   | 0,1   | 0,9  | 10                 |
|                       | 10  | 0,186   | 0,814                                      | 18,6               |
|                       | 20  | 0,316   | 0,684                                      | 31,5               |
|                       | 50  | 0,52  | 0,48                                       | 52,0               |
|                       | 100   | 0,73  | 0,27                                       | 73,0               |
| ТБФО в $\text{CCl}_4$ | 5   | 0,15  | 0,85                                       | 14                 |
|                       | 10  | 0,288   | 0,712                                      | 28,8               |
| ТБФО в ПВУ            | 5   | 0,026   | 0,894                                      | 2,6                |
| ПВУ                   | 100   | 0,001   | 0,999                                      | 0,1                |

\* Нормальность  $\text{HNO}_3$  в водной фазе рассчитана по разности между исходной концентрацией  $\text{HNO}_3$  и концентрацией в органической фазе.

второй органической фазы, составляющей  $1/20$  часть первоначально взятого раствора экстрагента, молярная концентрация азотной кислоты оказалась в 2,5 раза больше, чем в исходном водном растворе. Причем извлечение  $\text{HNO}_3$  в первую органическую фазу составляет 2,6%, а во вторую — 8%. Кроме того, при прибавлении ко всей органической фазе свежей порции неразбавленного ТБФО происходит увеличение объема второй органической фазы за счет связывания ТБФО с азотной кислотой. Плотность второй органической фазы после высушивания в вакуум-эксикаторе в течение 1 час. оказалась равной 0,978 г/см<sup>3</sup>. При использовании в качестве разбавителя  $\text{CCl}_4$  образования второй фазы не наблюдалось, по-видимому, из-за более высокой растворимости сольвата  $\text{HNO}_3$  в  $\text{CCl}_4$  по сравнению с ПВУ\*\*. Извлечение азотной кислоты в органическую фазу в случае  $\text{CCl}_4$  составляет 15% для 5%-го ТБФО и 28% для 10%-го ТБФО.

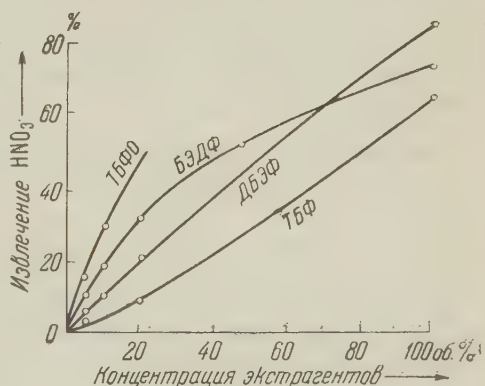


Рис. 1

\* Предельная растворимость ТБФО в ПВУ ~ 5%.

\*\* Предельная растворимость ТБФО в  $\text{CCl}_4$  ~ 10%.



Таблица 2

| Экстрагент | Концентрация экстрагента в разбавителе, объемн. % (ПВУ) | Нормальность $\text{HNO}_3$ в органической фазе | Нормальность $\text{HNO}_3$ в водной фазе | Процент извлечения |
|------------|---|---|---|--------------------|
| ТБФ        | 100   | 0,59  | 0,38                                      | 60,8               |
| ДЭБФ       | 5   | 0,06  | 0,91                                      | 6,1                |
|            | 20  | 0,13  | 0,84                                      | 13,4               |
|            | 100   | 0,52  | 0,45                                      | 53                 |
| БЭДФ       | 5   | 0,03  | 0,94                                      | 3,1                |
|            | 20  | 0,08  | 0,89                                      | 8,2                |
|            | 50*   | 0,52  | 0,48                                      | 52                 |
|            | 100*  | 0,81  | 0,19                                      | 73,6               |
| ТБФО       | 5   | 0,02  | 0,95                                      | 2,06               |

\* Исходная концентрация водной фазы была 1 N по  $\text{HNO}_3$ , а во всех остальных опытах — 0,97 N.

В табл. 2 приведены результаты опытов по экстракции азотной кислоты исследуемыми экстрагентами в присутствии уранил-нитрата в водном растворе (30 г/л). В пределах концентрации экстрагентов от 0 до ~50% наблюдается закономерное понижение извлечения кислоты в ряду от ТБФ к ТБФО, вероятно, за счет увеличения экстракции уранил-нитрата и, следовательно, вытеснения азотной кислоты из органической в водную фазу. Последнее тем больше, чем эффективнее экстрагент извлекает уранил-нитрат<sup>1)</sup>. По данным табл. 2 видно, что экстракция азотной кислоты БЭДФ при концентрациях в ПВУ выше ~50% аномальна по сравнению с другими экстрагентами, как в присутствии уранил-нитрата, так и без него (см. табл. 1).

Следовательно, начиная с ~50%-ной концентрации БЭДФ, в отличие от других экстрагентов, влияние присутствия уранил-нитрата на извлечение азотной кислоты уменьшается и становится настолько незначительным, что почти не сказывается на количестве извлекаемой кислоты.

Все полученные данные свидетельствуют о том, что экстракционная способность изучаемых экстрагентов по отношению к  $\text{HNO}_3$  увеличивается в ряду ТБФ < ДЭБФ < БЭДФ < ТБФО; при этом представляется возможным выделить соединение кислоты с ТБФО.

Аномальное поведение БЭДФ по отношению к  $\text{HNO}_3$  как в присутствии уранил-нитрата, так и без него пока еще не объяснено.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
27 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> L. L. Berger, J. Phys. chem., 62, 5, 590 (1958). <sup>2</sup> K. Alcock, S. S. Grimley et al., Trans. Farad. Soc., 52, 1, 39 (1956). <sup>3</sup> В. В. Фомин, Е. П. Майорова, Журн. неорг. хим., 1, 8, 1703 (1956). <sup>4</sup> В. В. Фомин, Е. П. Майорова, Журн. неорг. хим., 3, 2, 540 (1958).

Член-корреспондент АН СССР Г. А. РАЗУВАЕВ, Л. М. БОБИНОВА и В. С. ЭТЛИС

## НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНИЛТИТАНТРИИЗОПРОПИЛАТА И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Для исследования механизма полимеризации  $\alpha$ -олефинов с катализатором Циглера представляют большой интерес работы Натта с сотрудниками<sup>(1,2)</sup> по изучению каталитической способности дифенилтитандициклопента-милена для полимеризации этилена. Авторами показано, что это соединение одно не вызывает полимеризации этилена, но при добавке к нему триалюминия или тетрахлорида титана получаются в обоих случаях катализаторы, полимеризующие этилен с образованием твердого полимера.  $(C_6H_5)_2Ti(C_5H_5)_2$  по своей структуре существенно отличается от обычных металлоорганических соединений с ковалентными  $Me-C$ -связями.

В литературе<sup>(3,4)</sup> описан метод синтеза чистого ковалентного титанорганического соединения — фенилтитантриизопропилата. Это соединение является инициатором полимеризации стирола до твердого полимера, что авторы объясняют легкостью его распада с образованием фенил-радикала. Однако химические реакции, свойственные истинным металлоорганическим соединениям, для фенилтитантриизопропилата мало изучены. Поэтому мы считали интересным исследовать некоторые химические свойства этого соединения и его каталитическую активность при полимеризации непредельных соединений одного и с добавками  $AlR_3$  или  $TiCl_4$ , т. е. с теми же добавками, которые применялись для  $(C_6H_5)_2Ti(C_5H_5)_2$ . При взаимодействии  $C_6H_5Ti(u-OC_3H_7)_3$ , синтезированного по описанному в литературе методу (1,16 г), с  $HgCl_2$  (0,20 г) в растворе бензола, при температуре  $65-68^\circ$  и продолжительности реакции 5 час. была получена хлористая фенилртуть (выход—0,5 г, пл.  $249-250^\circ$ , по литературным данным  $250,5^\circ$ ), очевидно, вследствие гетеролитического обмена между исходными продуктами, что характерно для большинства металлоорганических соединений. Известно<sup>(5)</sup>, что некоторые истинные металлоорганические соединения при действии металлической ртути образуют ртутноорганические соединения. В результате нагрева раствора фенилтитантриизопропилата в бензоле с ртутью до температуры  $90-100^\circ$  в течение 20 час. не было получено органического соединения ртути. Более подробного исследования этой реакции не проводилось.

Синтезированный нами фенилтитантриизопропилат действительно инициировал полимеризацию стирола, но с пропиленом были обнаружены только следы жидкого полимера. Ряд других испытанных мономеров: хлористый винил, метилметакрилат, бутилметакрилат, нитрилоакрил — не полимеризовались.

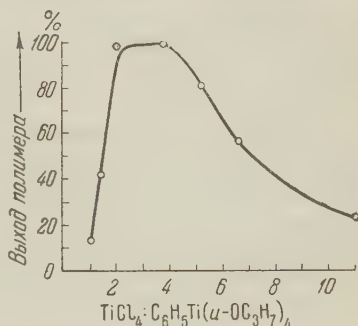


Рис. 1. Влияние молярного соотношения  $TiCl_4$  к  $C_6H_5Ti(u-OC_3H_7)_3$  на выход полимера при  $t = 90-100^\circ$ , в течение 5 час.

зовались в присутствии фенилтитантриизопропилата. Было установлено, что система  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$  вызвала полимеризацию пропилена при температуре  $90-100^\circ$  с образованием жидкого полимера, но выход полимера не превышал 30—35%. При добавке к фенилтитантриизопропилату четыреххлористого титана был получен катализатор, вызывающий более интенсивную полимеризацию пропилена при температуре  $90-100^\circ$  с образованием также жидкого полимера молекулярного веса 144—545. Выход полимера в значительной степени зависел от молярного соотношения компонентов катализатора (рис. 1). Как видно из рис. 1, при молярном отношении  $\text{TiCl}_4$  к  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$ , в пределах от 1 до 1,5 выход полимера

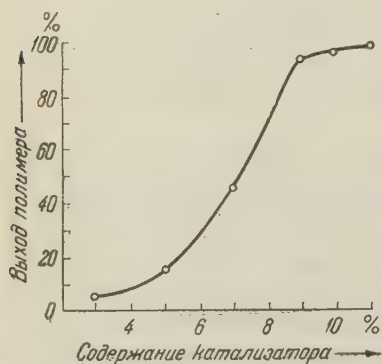


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от содержания катализатора при  $t = 90-100^\circ$  в течение 5 час. Молярное отношение  $\text{TiCl}_4$  к  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3 \approx 2,5$

был низким, тогда как при отношении от 2 до 4 конверсия пропилена составляла 96—98%.

На рис. 2 показано влияние содержания катализатора на выход полимера. Применяемый для полимеризации пропилен получался дегидратацией изопропилового спирта и тщательно очищался от примесей. Все остальные мономеры (марки «х.ч.») предварительно разгонялись перед употреблением. Полимеризация проводилась в ампулах из молибденового стекла емкостью около 10 мл. Катализатор и мономер загружали в ампулу в атмосфере чистого азота. Загруженные ампулы помещались в электропечь, установленную в машине для встряхивания, где нагревались в течение 4—5 час.

Для установления механизма действия каталитической системы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3 - \text{TiCl}_4$  при полимеризации было исследовано взаимодействие указанных соединений при молярном отношении  $\text{TiCl}_4$  к  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$  около 2,5, в среде органического растворителя (гексана и бензола), при комнатной температуре. К раствору фенилтитантриизопропилата (3,76 г) в сухом гексана (50 мл) прибавлялся раствор  $\text{TiCl}_4$  (6,0 г) в гексана (20 мл) в течение 40 мин. при непрерывном перемешивании, после чего реакционная смесь дополнительно перемешивалась 2 часа. Из реакционной массы были выделены и идентифицированы следующие соединения: дифенил (0,90 г — 93,5% выход из расчета на содержание фенильных групп в исходном продукте), — т. пл.  $69-70^\circ$  (перекристаллизован из петroleйного эфира), по литературным данным  $70,5^\circ$ . Проба, смешанная с чистым дифенилом, плавилась без депрессии. Соединение титана, соответствующее по составу трихлоризопропилату титана.

Найдено %: Cl 49,30; Ti 22,55;  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}$  27,05  
 $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OTiCl}_3$ . Вычислено %: Cl 49,90; Ti 22,45;  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}$  27,65

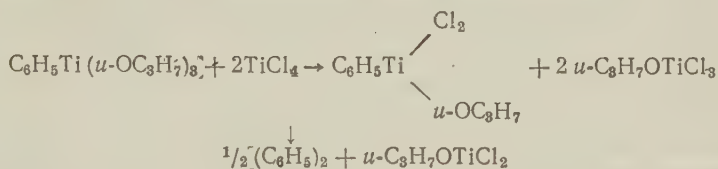
Соединение, содержащее трехвалентный титан (1,46 г). Найдено, %:  $\text{Ti}_{\text{общ}}$  26,40;  $\text{Ti}^{+3}$  13,85; Cl 42,98;  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}$  31,70. При проведении реакции в растворе бензола были определены те же продукты.

Образование дифенила может быть результатом или непосредственного взаимодействия монофенил-производных титана, или взаимодействия свободных фенил-радикалов, полученных в результате распада фенилтитантриизопропилата. Возможно также, что при взаимодействии указанных выше соединений образуются полифенил-производные титана, которые, как известно (6), являются крайне неустойчивыми и немедленно распадаются. Распад этих соединений может проходить с выделением дифенила. Для выяснения возможной схемы взаимодействия  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$  с  $\text{TiCl}_4$  была проведена реакция между этими соединениями в растворе мече-



го бензола с исходной активностью 1100 имп/мин.\*. По окончании реакции реакционной смеси был выделен дифенил перегонкой с водяным паром. После двухкратной перегонки выделенного дифенила с водяным паром был получен дифенил, практически не обладающий активностью (найден всего — 10 имп/мин.). (Радиоактивность соединений определялась в виде  $\text{CO}_2$  на счетчике внутреннего наполнения по методу, разработанному на кафедре радиохимии Горьковского государственного университета им. Лобачевского.) Полученные результаты показывают, что в реакционной смеси отсутствовали свободные фенил-радикалы.

Исходя из экспериментальных данных, можно предположить следующую схему взаимодействия приведенных выше соединений:



Соединение титана, по составу соответствующее трихлоризопротилату титана, при нагревании до температуры 45—50° легко разлагалось с образованием хлорокиси титана, эффективно катализирующей полимеризацию пропилена в жидкий полимер, что характерно для трихлоралкокси-производных титана с вторичными и третичными органическими группами (7). Соединение, содержащее трехвалентный титан, оказалось практически неактивным для полимеризации пропилена.

На основании проведенного исследования можно сделать заключение, что при полимеризации с каталитической системой  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{u-OC}_3\text{H}_7)_3 - \text{TiCl}_4$  действительным катализатором полимеризации является хлорокись титана, получаемая в результате ряда реакций, предшествующих процессу полимеризации, в то время как фенил-радикалы не принимают никакого участия в указанном процессе. Этот вывод подтверждается также отсутствием фенильных групп в полимере, полученном в присутствии катализатора  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{u-OC}_3\text{H}_7)_3 - \text{TiCl}_4$  (определено по и.к. спектру полимера, рис. 3).

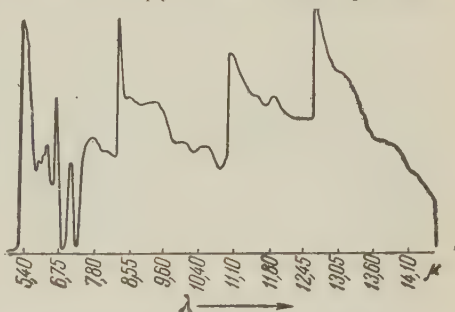


Рис. 3. И.-к. спектр полипропилена, полученного в присутствии катализатора  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{u-OC}_3\text{H}_7)_3 - \text{TiCl}_4$

Поступило  
12 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Natta, P. Pino, et al., *Chim. et industrie*, **39**, 9 (1957).
- <sup>2</sup> G. Natta, P. Pino et al., *Chim. et Industrie*, **39**, 1032 (1957).
- <sup>3</sup> D. F. Herman, W. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2693 (1952).
- <sup>4</sup> D. F. Herman, W. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3877 (1953).
- <sup>5</sup> У. Уотерс, *Химия свободных радикалов*, 1948, стр. 187.
- <sup>6</sup> D. F. Herman, W. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3882 (1953).
- <sup>7</sup> Г. А. Рауваев, Л. М. Бобинова, В. С. Этлис, *ДАН*, **122**, 618 (1958).

\* Реакция в растворе меченого бензола была проведена В. А. Додоновым.

Академик И. В. ТАНАНАЕВ, Г. Б. СЕЙФЕР и Е. А. ИОНОВА

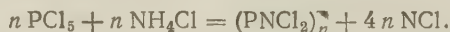
### НИОБИЕВЫЙ АНАЛОГ ФОСФОНИТРИЛХЛОРИДА

Как известно, за последнее время резко возрос интерес к высокополимерам неорганического происхождения. В этой связи всестороннему изучению подверглись некоторые уже давно известные, но ранее не привлекавшие особого внимания исследователей, неорганические соединения замедомо полимерного характера. В частности, и пожалуй в особенности, это относится к фосфонитрилхлоридам.

Представлялось интересным выяснить возможность существования производных того же типа у элементов — аналогов фосфора. Каких-либо данных о подобных соединениях в литературе обнаружить не удалось.

В отличие от фосфора, для элементов подгруппы мышьяка связи с азотом малохарактерны, что может быть обусловлено иной, по сравнению с фосфором, электронной оболочкой при их высшем валентном состоянии (наличие восемнадцати электронов во внешнем слое). Напротив, элементы подгруппы ванадия в высшем валентном состоянии по структуре внешних электронных оболочек аналогичны фосфору и образуют устойчивые нитриды. Из этих элементов наиболее удобным для первоначальной постановки исследования является ниобий, высший хлорид которого (отсутствующий у ванадия) может быть непосредственно использован при экспериментальной методике, аналогичной получению фосфонитрилхлоридов.

В литературе имеется ряд работ (<sup>1-6</sup>), относящихся к получению фосфонитрилхлоридов по реакции:

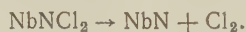


С нашей точки зрения, при получении ниобиевого аналога фосфонитрилхлоридов наиболее удобной казалась методика, позволяющая наблюдать за степенью прохождения реакции по скорости выделения хлористого водорода (<sup>4</sup>).

Взаимодействие в исходной смеси пятихлористого ниобия с большим избытком хлористого аммония становится заметным (по выделению HCl) уже в обычных условиях, но заканчивается реакция лишь при более высоких температурах (250—260°). По окончании процесса избыток непрореагировавших  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NbCl}_5$  удаляется нагреванием до 325° при пониженном давлении. Полученный конечный продукт представляет собой мелкокристаллический желто-коричневый порошок, устойчивый на воздухе, но медленно гидролизующийся водой. Вещество это заметно не растворимо в бензоле, толуоле, дихлорэтано, сероуглероде четыреххлористом углероде и этиловом эфире.

Полный анализ полученного соединения производился после разложения его плавиковой кислотой (~20%). Содержание ниобия в образцах определялось таннинным методом, хлора — осаждением азотнокислым серебром и азота — отгонкой аммиака в титрованную кислоту. Среднее из мало расходившихся между собой четырех определений дало отношение атомных факторов  $\text{Nb} : \text{N} : \text{Cl} = 1 : 1,07 : 2,10$ , что очень близко к теоретическому для  $\text{NbNCl}_2$ . Определение плотности выделенного соединения при 20° в толуоле дало значение  $2,05 \pm 0,05$ .

На термограмме разложения  $\text{NbNCl}_2$  в атмосфере аргона наблюдается лишь один эндозффект, лежащий в интервале температур  $420\text{--}460^\circ$  и отвечающий термическому распаду по схеме:



Подобное разложение было подтверждено полным анализом твердого остатка и качественным анализом газообразных продуктов реакции.

Результаты рентгенографического исследования свидетельствуют об индивидуальности полученного соединения (отличие графика интенсивностей  $\text{NbNCl}_2$  от графиков интенсивностей  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NbN}$ ).

Микроскопическое исследование выделенного соединения позволило установить, что оно является анизотропным. Попытка определить его коэффициент преломления пока не увенчалась успехом, так как он настолько велик, что даже применение иммерсионной жидкости с показателем преломления 1,986 оказалось недостаточным.

Приведенные данные показывают, что исходное предположение о возможности существования аналогичного по составу фосфонитрихлоридам производного ниобия подтверждается. Изучение свойств полученного вещества будет продолжено.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
15 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. N. Stokes, Am. Chem. J., 17, 275 (1895); 18, 629 (1896); 19, 782 (1897). <sup>2</sup> Beson, Rosset, C. R., 143, 37 (1906). <sup>3</sup> R. Schenck, G. Romer, Ber., 57, 1343 (1924). <sup>4</sup> R. Steinman, F. B. Schirmer, Z. F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., 64, 2377 (1942). <sup>5</sup> R. G. Rice, L. W. Daasch et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., № 3, 190 (1958). <sup>6</sup> М. Уокоуама, F. Yama da, Res. Repts. Kogakuin Univ., 51 (1958); РЖХим, 24, 80946 (1958).



В. Т. ЧЕРНОБАЙ и Д. Г. КОЛЕСНИКОВ

## ОЛИТОРИН — НОВЫЙ СЕРДЕЧНЫЙ ГЛИКОЗИД ДЖУТА ДЛИННОПЛОДНОГО (*CORCHORUS OLITORIUS* L.)

(Представлено академиком А. И. Опариным 11 IV 1959)

Джут длинноплодный — полукустарник, дико произрастающий в странах тропического климата. В Советском Союзе широко культивируется как техническое волокнистое растение <sup>(1)</sup>. Сведения о присутствии в семенах



Рис. 1. Хлороформ : формамид—ацетон (1 : 3) 17° С; 3 часа; 1 — Аморфный продукт (из неферментированных семян), 2 — Корхорозид А, 3 — Олиторизид, 4 — Строфантин, 5 — Олиторин, 6 — Олиторигенин

некоторых видов джутов веществ, оказывающих действие на сердце, стали появляться в литературе в конце прошлого и начале XX столетия <sup>(2, 3)</sup>. Из семян было выделено свыше десяти сердечных гликозидов или агликонов, часть которых Рейхштейн с сотрудниками <sup>(4)</sup> идентифицировали со строфантинном, а в 1954 г. М. Fregejaque, M Durgeat <sup>(5)</sup> выделили из ферментированных семян *C. olitorius* и *C. capsularis* новый сердечный моногликозид — корхорозид А, агликоном, которого оказался строфантин. Несколько позже была выяснена <sup>(6)</sup> химическая природа сахарной части корхорозида А и предложена его полная структурная формула. В последнее время Н. К. Абубакиров, В. А. Масленникова и М. Б. Горовиц <sup>(7, 8)</sup> изолировали из семян джута длинноплодного новый сердечный тригликозид — олиторизид, после гидролиза которого получен и доказан агликон — строфантин; природа сахарной части не установлена.

Мы также занимались изучением гликозидного состава семян джута длинноплодного отечественного происхождения. Из ферментированных семян получен корхорозид А, его агликон — строфантин и сахар — бовиноза, свойства которых были идентичны ранее описанным.

При изучении гликозидного состава неферментированных семян установлено присутствие в них, главным образом, двух водорастворимых гликозидов, обозначенных \* на бумажной хроматограмме пятнами «Е» и «Д»; в незначительном количестве были обнаружены вещества, обозначенные пятнами «С» (корхорозид А) и «В» (строфантин), которые, очевидно, образуются вследствие гидролиза водорастворимых гликозидов в процессе обработки экстрактов (см. рис. 1).

\* Для сравнимости результатов бумажно-хроматографического исследования мы воспользовались обозначениями и системами, ранее примененными для этой цели другими авторами <sup>(6)</sup>.

Для получения гликозидов измельченные семена экстрагировали разбавленным спиртом, экстракт очищали  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и эфиром, а затем обрабатывали смесью хлороформа и спирта (2 : 1) до отрицательной пробы Легала в водной фазе. Остаток, полученный после сгущения спирто-хлороформных извлечений, хроматографировали на окиси алюминия. Элюирование проводили хлороформом, а затем хлороформом, содержащим 2—3% спирта. После колоночного разделения была получена фракция (дающая на бумажной хроматограмме только одно пятно «Д»), из которой выделен в кристаллическом состоянии новый сердечный моногликозид, названный нами олиторинном. Основные физико-химические свойства олиторина приведены в табл. 1.

Таблица 1

Таблица свойств основных гликозидов и агликонов джута длинноплодного

| №№<br>п. п. | Наименование<br>веществ         | Молекуляр-<br>ная формула                 | Темп. плавл.                     | $[\alpha]_D$                           |
|-------------|---------------------------------|---|----------------------------------|--|
| 1           | Олиторизид (7, 8)               | $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_{14}$ | 204—206°<br>222—224°             | —4,5° (метанол)                        |
| 2           | Корхорозид А                    | $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_9$    | 160—165°                         | +13,41° (метанол)                      |
| 3           | Олиторин                        | $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_9$    | 157—162°                         | +18,18° (спирт)                        |
| 4           | Олиторигенин<br>(=строфантидол) | $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$    | 218—125°                         | —                                      |
| 5           | Строфантинин (6)                | $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$    | 138—142°<br>177—178°<br>220—230° | +44,0° (метанол)<br><br>+40,8° (спирт) |

Для выяснения химического строения проведен гидролиз олиторина, после которого из нейтральной части получен агликон — олиторигенин (табл. 1), а из водной кислой части — кристаллический 2-дезоксисахар. Последний хорошо кристаллизуется из ацетон-эфира. Дает положительную реакцию Келлер — Килиани. Плавится при 98—102° С;  $R_f = 0,40$  в системе толуол — бутанол — вода (1 : 9 : 2));  $[\alpha]_D^{19} = -16,20^\circ$  ( $C = 1,111$  в ацетоне).

2,83 мг вещества дает 4,99 мг  $\text{CO}_2$  и 2,07 мг  $\text{H}_2\text{O}$ ; мол. вес. 148,15.

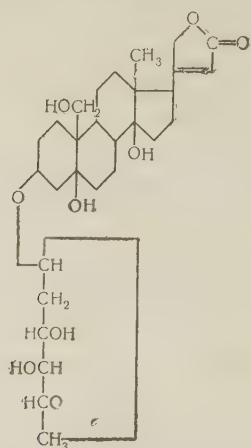
Найдено %: С 48,11; Н 8,18  
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Вычислено %: С 48,63; Н 8,17

По своим свойствам, смешанной пробе и данным бумажной хроматографии, полученный нами сахар оказался идентичен бовинозе.

Олиторин, в отличие от корхорозида А, показывает в у.-ф. области спектра адсорбции только один максимум около 220 мμ ( $\log \varepsilon = 4,38$ ) и не дает максимума, типичного для карбонильной функции, т. е. олиторигенин не содержит альдегидной группы при  $\text{C}_{10}$ .

Нами было сделано предположение, что олиторигенин должен отличаться от строфантинина только наличием спиртовой группы при  $\text{C}_{10}$ . Для подтверждения такого предположения альдегидная группа строфантинина (полученного нами ранее после гидролиза корхорозида А) была восстановлена при помощи  $\text{NaBH}_4$  до спиртовой группы, в результате чего получен и доказан строфантидол. Последний по своим свойствам, смешанной пробе и данным бумажной хроматографии в разных системах оказался идентичен

олиторигенину. Выяснив химическую природу агликона и сахарной части олиторина, мы предлагаем следующую структурную формулу (I).



Мы также провели сравнительное бумажно-хроматографическое исследование гликозидов и агликонов, выделенных нами из семян джута длинноплодного, в том числе и олиторизида \*. Как видно из рисунка, олиторин и олиторигенин отличаются от гликозидов и агликонов, впервые выделенных из семян джута длинноплодного другими авторами.

### Выводы

1. Из семян джута длинноплодного выделен новый сердечный моногликозид, названный нами олиторинном. Установлено, что олиторин является бовинозидом строфантидола.

2. Основными гликозидами джута длинноплодного, культивируемого в Советском Союзе, являются: олиторизид, олиторин и корхорозид А, а агликонами: строфантин и строфантидол.

Харьковский научно-исследовательский  
химико-фармацевтический институт

Поступило  
8 IV 1959

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. Ф. Медведев, Новые культуры СССР (волокнистые), М., 1940, стр. 150.  
<sup>2</sup> Н. Koberg, Chem. Zbl., 1273 (1907). <sup>3</sup> C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, II, 1931, S. 753. <sup>4</sup> N. K. Sen, J. K. Chakrabarti et al., Helv. chim. acta, 40, 588 (1957).  
<sup>5</sup> M. Frerejacque, M. Durgeat, C. R., 238, 507 (1954). <sup>6</sup> W. Kreis, Ch. Tamm, T. Reichstein, Helv. chim. acta, 40, 593 (1957). <sup>7</sup> Н. К. Абубакиров, В. А. Масленникова, М. Б. Горовиц, ЖОХ, 28, 2279 (1958).  
<sup>8</sup> Н. К. Абубакиров, В. А. Масленникова, М. Б. Горовиц, Докл. АН УзССР, № 6, 23 (1957).

\* Выражаем глубокую благодарность Н. К. Абубакирову, В. А. Масленниковой и М. Б. Горовиц за предоставленный нам образец олиторизида.



Г. АНИКИН, член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ и И. В. ГОРДЕЕВ

# ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАВЫСОКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ В ВОДНЫХ И СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ RbCl и CsCl

Работа начинает серию исследований по поглощению ультравысоких сверхвысоких частот в растворах неорганических и элементоорганических соединений в различных растворителях, в зависимости от их концентрации, в частности для обнаружения максимума на кривой температура — концентрация. В литературе удалось найти только одну работу по этому вопросу: Д. Форманом и Д. Крипом <sup>(1)</sup> было изучено поглощение радиочастот водными растворами NaCl, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, LaCl<sub>3</sub>. В частности, ими было найдено, что кривая зависимости поглощения у.в.ч. растворами NaCl

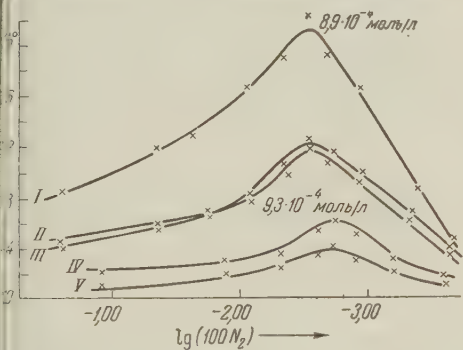


Рис. 1. Поглощение у. в. ч. растворами RbCl в воде и метиловом спирте: I — поглощение у. в. ч. растворами RbCl в CH<sub>3</sub>OH на частоте 11 Мгц, II — на частоте 3,2 Мгц, III — на частоте 6 Мгц, IV — поглощение у. в. ч. растворами RbCl в воде на частоте 11 Мгц, V — на частоте 3,2 Мгц

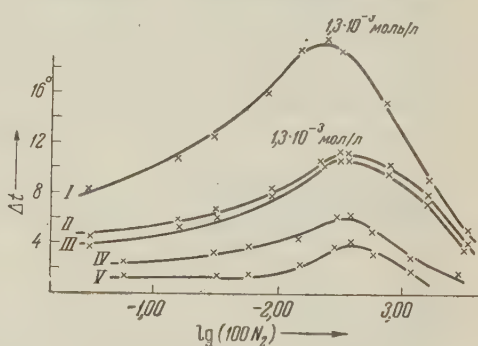


Рис. 2. Поглощение у. в. ч. растворами CsCl в воде и спирте: I — поглощение растворами CsCl в CH<sub>3</sub>OH на частоте 11 Мгц, II — на частоте 3,2 Мгц, III — на частоте 6 Мгц, IV — поглощение у. в. ч. растворами CsCl в воде на частоте 11 Мгц, V — поглощение у. в. ч. растворами CsCl в воде на частоте 3,2 Мгц

т концентрации имеет максимум при концентрации 0,015 моль/л раствора на частоте 27,3 Мгц; с уменьшением частоты максимум поглощения смещается в область меньших концентраций. Поэтому представлялось вероятным, что дальнейшее уменьшение частоты должно сместить максимум на кривой температура — концентрация в области еще меньших концентраций. Для сравнения изучалось поглощение у.в.ч. водными и спиртовыми растворами RbCl и CsCl в интервале частот от 3 до 11 Мгц.

**Методика.** Исследуемый раствор в кварцевом бюксе помещался в высокочастотное электрическое поле конденсатора. Применялось стабилизированное электрическое поле станции ПСК-4; номинальная мощность генератора 1 квт. Напряжение между пластинами конденсатора измерялось киловольтметром С-96. Стабильность частоты генератора лежит в пределах  $\pm 0,001$  рабочей частоты. Все опыты проводились при относительно равных условиях: сила анодного тока на станции ПСК-4 бралась 0,35 а, напряжение — 3,6 кв, объем пробы 5 мл, время экспозиции 30 сек., работа велась на частотах 3,2; 6; 11 Мгц. Поглощение у.в.ч. измерялось по повышению температуры растворов разной концентрации в равные промежутки времени облучения. Температура растворов измерялась ртутным термометром с ценой деления 0,1°. В контрольных опытах было установлено,

что сам термометр, в пределах точности измерения, полем у.в.ч. не нагревался. Опыты воспроизводились 3—4 раза. Полученные данные приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2.

Таблица 1

Поглощение у. в. ч. растворами хлористого рубидия и хлористого цезия в метиловом спирте в виде теплового нагрева растворов

| Растворы и их концентрация                |                       | $\Delta t, ^\circ\text{C}$ |              |                |
|---|-----------------------|----------------------------|--------------|----------------|
| моль/л                                    | мольн. %<br>100 $N_2$ | при<br>11 Мгц              | при<br>6 Мгц | при<br>3,2 Мгц |
| 1. Метиловый спирт                        |                       | 1,7                        | 1            | 0,7            |
| 2. Растворы CsCl в $\text{CH}_3\text{OH}$ |                       |                            |              |                |
| $1,0 \cdot 10^{-1}$                       | $3,3 \cdot 10^{-1}$   | 8                          | 3,8          | 4,5            |
| $2,0 \cdot 10^{-2}$                       | $6,5 \cdot 10^{-2}$   | 11                         | 5            | 6              |
| $1,0 \cdot 10^{-2}$                       | $3,3 \cdot 10^{-2}$   | 12,5                       | 6            | 6              |
| $4,0 \cdot 10^{-3}$                       | $1,3 \cdot 10^{-2}$   | 16                         | 7,2          | 8,5            |
| $2,0 \cdot 10^{-3}$                       | $6,5 \cdot 10^{-3}$   | 19,5                       | 9,1          | 9,5            |
| $1,3 \cdot 10^{-3}$                       | $4,3 \cdot 10^{-3}$   | 21,5                       | 10,5         | 11,5           |
| $1,0 \cdot 10^{-3}$                       | $3,3 \cdot 10^{-3}$   | 19,5                       | 10,5         | 11,5           |
| $4,0 \cdot 10^{-4}$                       | $1,3 \cdot 10^{-3}$   | 13,5                       | 10           | 11             |
| $2,0 \cdot 10^{-4}$                       | $6,5 \cdot 10^{-4}$   | 9                          | 8            | 7,5            |
| $1,0 \cdot 10^{-4}$                       | $3,2 \cdot 10^{-4}$   | 4,5                        | 4            | 4              |
| $4,0 \cdot 10^{-5}$                       | $1,3 \cdot 10^{-4}$   | 2,5                        | 2            | 2,5            |
| 3. Растворы RbCl в $\text{CH}_3\text{OH}$ |                       |                            |              |                |
| $6,7 \cdot 10^{-2}$                       | $2,2 \cdot 10^{-1}$   | 8,5                        | 4            | 4,5            |
| $1,3 \cdot 10^{-2}$                       | $4,3 \cdot 10^{-2}$   | 12                         | 6            | 6              |
| $6,7 \cdot 10^{-3}$                       | $2,2 \cdot 10^{-2}$   | 13                         | 6,5          | 6,5            |
| $2,7 \cdot 10^{-3}$                       | $8,5 \cdot 10^{-3}$   | 16,5                       | 7,8          | 8              |
| $1,3 \cdot 10^{-3}$                       | $4,3 \cdot 10^{-3}$   | 19                         | 10           | 10,5           |
| $8,9 \cdot 10^{-4}$                       | $2,0 \cdot 10^{-3}$   | 23                         | 12           | 13             |
| $6,7 \cdot 10^{-4}$                       | $2,2 \cdot 10^{-3}$   | 21,5                       | 11           | 11             |
| $3,3 \cdot 10^{-4}$                       | $1,1 \cdot 10^{-3}$   | 15                         | 9,5          | 9,5            |
| $1,3 \cdot 10^{-4}$                       | $4,3 \cdot 10^{-4}$   | 8,5                        | 7,5          | 7              |
| $6,7 \cdot 10^{-5}$                       | $2,2 \cdot 10^{-4}$   | 4                          | 4            | 3,5            |
| $2,7 \cdot 10^{-5}$                       | $8,6 \cdot 10^{-5}$   | 2                          | 2            | 2              |

Таблица 2

Поглощение у. в. ч. водными растворами хлористого рубидия и хлористого цезия в виде теплового нагрева растворов

| Растворы и их концентрация |                       | $\Delta t, ^\circ\text{C}$ |              |                |
|----------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------|----------------|
| моль/л                     | мольн. %<br>100 $N_2$ | при<br>11 Мгц              | при<br>6 Мгц | при<br>3,2 Мгц |
| 1. Вода                    |                       | 0,7                        | 0,2          |                |
| 2. Раствор CsCl в воде     |                       |                            |              | 0,2            |
| $9,8 \cdot 10^{-2}$        | $1,8 \cdot 10^{-1}$   | 2,5                        | 1            | 1,2            |
| $1,9 \cdot 10^{-2}$        | $3,5 \cdot 10^{-2}$   | 3                          | —            | —              |
| $9,8 \cdot 10^{-3}$        | $1,8 \cdot 10^{-2}$   | 3,5                        | 1,3          | 1,5            |
| $3,9 \cdot 10^{-3}$        | $7,0 \cdot 10^{-3}$   | 4                          | 2            | 2              |
| $1,9 \cdot 10^{-3}$        | $3,5 \cdot 10^{-3}$   | 6                          | 3,5          | 3,5            |
| $1,3 \cdot 10^{-3}$        | $2,3 \cdot 10^{-3}$   | 6                          | 3,5          | 3,5            |
| $9,8 \cdot 10^{-4}$        | $1,8 \cdot 10^{-3}$   | 5,2                        | 3            | 3              |
| $4,9 \cdot 10^{-4}$        | $8,8 \cdot 10^{-4}$   | 3,2                        | 1,8          | 2              |
| $1,9 \cdot 10^{-4}$        | $3,5 \cdot 10^{-4}$   | 1,7                        | 1            | 1              |
| $9,8 \cdot 10^{-5}$        | $1,7 \cdot 10^{-4}$   | 1,2                        | 0,2          | 0,2            |
| 3. Раствор RbCl в воде     |                       |                            |              |                |
| $7,0 \cdot 10^{-2}$        | $1,3 \cdot 10^{-1}$   | 2,3                        | 1            | 1,2            |
| $1,0 \cdot 10^{-2}$        | $1,3 \cdot 10^{-2}$   | 3                          | 2            | 1,7            |
| $2,8 \cdot 10^{-3}$        | $5,1 \cdot 10^{-3}$   | 3,5                        | 2,5          | 2              |
| $1,4 \cdot 10^{-3}$        | $2,1 \cdot 10^{-3}$   | 5,5                        | 3,5          | 3,5            |
| $9,4 \cdot 10^{-4}$        | $1,7 \cdot 10^{-3}$   | 6,6                        | 4,1          | 4,5            |
| $7,0 \cdot 10^{-4}$        | $1,3 \cdot 10^{-3}$   | 4,5                        | 3            | 3,5            |
| $3,5 \cdot 10^{-4}$        | $6,3 \cdot 10^{-4}$   | 3,1                        | 2,2          | 2,3            |
| $1,4 \cdot 10^{-4}$        | $2,5 \cdot 10^{-4}$   | 1,8                        | 1,1          | 1,0            |
| $7,0 \cdot 10^{-5}$        | $1,3 \cdot 10^{-4}$   | 0,7                        | 0,5          | 0,3            |

Результаты опыта. Сначала было исследовано поглощение у.в.ч. в чистых растворителях — воде и метиловом спирте. При этом было обнаружено, что метиловый спирт поглощает поле у.в.ч. больше, чем вода, хотя дипольный момент у воды больше, чем у спирта. Соответственно и растворы солей в спирте поглощали у.в.ч. больше, чем соответствующие водные растворы. Исследовались растворы солей хлористого рубидия и хлористого цезия в метиловом спирте и воде. Выбор пал именно на эти соли в связи со значительной растворимостью их в метиловом спирте (<sup>2</sup>), так как сравнительные исследования водных и спиртовых растворов целесообразно было проводить при равных концентрациях. Максимумы поглощения у.в.ч. спиртовыми растворами RbCl лежат в области концентрации  $C = 8,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л или  $100 N_2 = 2,9 \cdot 10^{-3}$  мольного процента, растворами CsCl в области концентрации  $C = 1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л или  $100 N_2 = 4,3 \cdot 10^{-3}$  мольного процента. Максимумы поглощения у.в.ч. водными растворами RbCl в области концентрации  $C = 9,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л или  $100 N_2 = 1,7 \cdot 10^{-3}$  мольного процента, растворами CsCl в области концентрации  $C = 1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л или  $100 N_2 = 4,3 \cdot 10^{-3}$  мольного процента. Результаты работы, по-видимому, в основном подтвердили наше предположение о сдвиге максимума поглощения у.в.ч. растворами солей в области еще меньших концентраций при уменьшении частоты по сравнению с примененными в работе Формана и Криспа. Кроме того, было обнаружено, по-видимому впервые, наличие максимумов на концентрационных кривых поглощения у.в.ч. спиртовыми растворами.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
27 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> I. Forman, D. I. Crisp, Trans. Farad. Soc. 42-a, 186<sup>1</sup>(1946). <sup>2</sup> В. Е. Плющев, И. В. Шахно, Л. Н. Комиссарова, Г. В. Надеждина, Научн. докл. высш. школы, Хим. и хим. технол., № 2, 279 (1958).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Г. К. БОРЕСКОВ

**ВЛИЯНИЕ СМЕЩЕНИЯ УРОВНЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА  
ЭЛЕКТРОНОВ НА АКТИВНОСТЬ  
КАТАЛИЗАТОРОВ-ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Каталитическая активность катализаторов-полупроводников должна быть связана с уровнем химического потенциала электронов, так как положение химического потенциала непосредственно сказывается на энергии промежуточных поверхностных соединений, образование которых сопровождается электронными переходами. В соответствии с этим смещение уровня химического потенциала должно влиять на вероятность образования активных комплексов промежуточного поверхностного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором, а следовательно, и на скорость реакции.

Рассмотрим в качестве простейшего примера хемисорбцию частиц А с образованием на поверхности заряженной частицы  $A^+$ . Теплота адсорбции

$$Q = \varphi - I_A + W_{A+K}. \quad (1)$$

Здесь  $\varphi$  — работа выхода электрона, непосредственно определяемая положением уровня химического потенциала. Кроме электронной структуры твердого катализатора она зависит также от концентрации адсорбированного вещества. Это связано с возникновением у поверхности при адсорбции заряженных частиц объемного заряда, изменяющего  $\varphi$  (загиб границ зон).  $I_A$  — энергия ионизации — определяется только свойствами адсорбируемой молекулы.

$W_{A+K}$  — энергия взаимодействия образовавшегося иона  $A^+$  с катализатором. Она определяется как свойствами адсорбируемого вещества, так и катализатора и должна, вообще говоря, зависеть от положения адсорбированной частицы на поверхности.

Рассмотрим влияние на скорость хемисорбции небольших изменений  $\varphi$ , связанных, например, с изменением стехиометрии или введением добавок.

Предположим, что при этом можно пренебречь изменением  $W_{A+K}$ . Кроме того, будем считать поверхность однородной и пока не будем учитывать изменение  $\varphi$  в зависимости от степени заполнения поверхности.

Тогда теплота адсорбции будет меняться только на величину смещения уровня химического потенциала

$$Q = Q_0 + \Delta\varphi.$$

Степень заполнения поверхности

$$\theta = \frac{b p_A}{1 + b p_A}, \quad (2)$$

где  $b = b_0 e^{Q_0/RT} e^{\Delta\varphi/RT}$  — адсорбционный коэффициент и  $p_A$  — давление вещества А.



С ростом  $\varphi$  адсорбционное равновесие монотонно меняется, приближаясь к полному заполнению поверхности.

Скорости адсорбции и десорбции определяются энергией активного комплекса адсорбции, конфигурация которого является промежуточной между  $A$  и  $A^+K$ . Эта энергия также должна зависеть от уровня химического потенциала электронов.

Как показал М. И. Темкин <sup>(1)</sup>, адсорбционные закономерности хорошо согласуются с предположением, аналогичным правилу Бренстеда, что изменение энергии активации адсорбции составляет некоторую долю от изменения теплоты адсорбции.

Тогда в соответствии со схемой рис. 1 энергия активации адсорбции

$$E_1 = E_{10} - \alpha \Delta \varphi$$

и энергия активации десорбции

$$E_2 = E_{20} + (1 - \alpha) \Delta \varphi,$$

где  $\alpha$  лежит между нулем и единицей и обычно близко к 0,5.

Скорость адсорбции

$$\begin{aligned} w_1 &= K_1 p_A (1 - \theta) = \\ &= K_{01} e^{\alpha \Delta \varphi / RT} p_A (1 - \theta). \end{aligned}$$

$$\text{Скорость десорбции } w_2 = K_2 \theta = K_{02} e^{-(1-\alpha) \Delta \varphi / RT} \theta.$$

Для состояний адсорбционного равновесия, используя (2), находим:

$$w_1 = w_2 = K_{02} \frac{p_A b_0 e^{Q_0/RT} e^{\alpha \Delta \varphi / RT}}{1 + p_A b_0 e^{Q_0/RT} e^{\alpha \Delta \varphi / RT}}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что в состоянии равновесия скорости адсорбции и десорбции с ростом  $\varphi$  при малых степенях заполнения поверхности возрастают, проходят через максимум и при высоких степенях заполнения поверхности снижаются. Адсорбция акцепторов электронов характеризуется обратной зависимостью.

Максимум скорости отвечает значению  $\varphi$ , при котором степень заполнения  $\theta = \alpha$ . Это совпадает с общим результатом, полученным М. И. Темным и С. Л. Киперманом <sup>(2)</sup> для зависимости скорости адсорбции от степени заполнения поверхности.

Как уже указывалось, адсорбция заряженных частиц приводит к возникновению объемного заряда в приповерхностном слое катализатора, вызывающего изменение работы выхода на величину  $\delta \varphi_0$ , зависящую от степени покрытия поверхности <sup>(3)</sup>. При положительном заряде адсорбированных частиц  $\delta \varphi < 0$ , при отрицательном  $\delta \varphi > 0$ . Условие максимума скорости адсорбции при этом также будет отвечать степени покрытия  $\theta = \alpha$ , но эта степень покрытия будет достигаться при уровне химического потенциала, уменьшенном на величину  $\delta \varphi_{\theta=\alpha}$ .

В случае неоднородной поверхности сделанные выводы сохраняют справедливость лишь в пределах отдельных групп участков поверхности, для которых можно пренебречь различием свойств.

Эти выводы можно непосредственно применить для выяснения влияния смещения уровня химического потенциала окисных катализаторов на их

тивность в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном водороде. Если принять, что обмен протекает по адсорбционно-десорбционному механизму и адсорбция осуществляется в форме положительно заряженных атомов, то

$$\theta = \frac{\sqrt{bp_{H_2}}}{1 + \sqrt{bp_{H_2}}}$$

Скорость обмена

$$v = K_2 \theta^2 = K_{02} \frac{b_0 e^{\alpha \Delta \varphi / RT} p_{H_2}}{(1 + \sqrt{b_0 e^{\alpha \Delta \varphi / RT} p_{H_2}})^2} \quad (4)$$

Снижение уровня химического потенциала уменьшает энергию активации адсорбции и повышает энергию активации десорбции (рис. 2).

В соответствии с этим, в области малых степеней заполнения поверхности ( $\theta < x$ ) снижение уровня химического потенциала должно повышать каталитическую активность, в области же больших заполнений — оказывать противоположное действие.

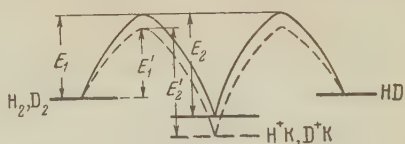


Рис. 2. Изменение энергии активации реакции изотопного обмена в молекулярном водороде при снижении уровня химического потенциала

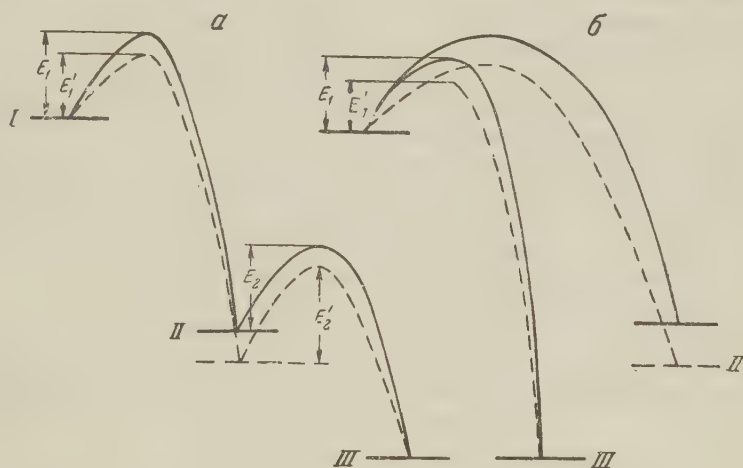


Рис. 3. Влияние смещения уровня химического потенциала на энергию активации каталитической реакции при поверхностном взаимодействии с переходом электрона от реагирующего вещества к катализатору: I — исходные вещества, II — промежуточное поверхностное соединение, III — продукты реакции. а — образуется промежуточное поверхностное соединение. При снижении уровня химического потенциала снижается энергия активации стадии образования промежуточного соединения и возрастает энергия активации его последующего превращения. б — Промежуточное поверхностное соединение не образуется. При снижении уровня химического потенциала энергия активации реакции уменьшается

Аналогичным путем можно установить влияние уровня химического потенциала и на активность полупроводников в отношении более сложных реакций. Если каталитическая реакция протекает через стадию, связанную с электронным переходом, то одна из последующих стадий обязательно будет сопровождаться переходом электрона в противоположном направлении.

Так, если реакция протекает через образование промежуточного поверхностного соединения с переходом электрона от катализатора к реагирующему веществу, то повышение уровня химического потенциала электронов снижает энергию активации образования этого промежуточного соединения и повышает энергию активации его последующего превращения (рис. 3а).

Если поверхностное взаимодействие и не доходит до стадии промежуточного соединения, то и в этом случае энергия образования промежуточного соединения может определять энергию переходного состояния и снижение уровня химического потенциала приводит к уменьшению энергии активации реакции (рис. 3б).

Исходя из найденной зависимости, можно попытаться установить связь каталитической активности с другими свойствами твердых тел, зависящими от уровня химического потенциала электронов. В ряде работ изучалась связь каталитической активности с электропроводностью полупроводниковых катализаторов, различавшихся стехиометрическим составом или введением добавок. При этом обычно принималось, что уменьшение энергии активации электропроводности для электронных полупроводников отвечает повышению, а для дырочных — снижению уровня химического потенциала электронов на ту же величину.

Вытекающая отсюда связь изменения каталитической активности и электропроводности во многих случаях находится в противоречии с экспериментом <sup>(4)</sup>. Это, по-видимому, связано со смещением границ запрещенной зоны при введении значительных количеств добавок. В этом случае смещение уровня химического потенциала электронов может не соответствовать изменению энергии активации электропроводности <sup>(5)</sup>.

Таким образом, в отличие от связи с уровнем химического потенциала электронов, связь каталитической активности с электропроводностью не может быть однозначно предсказана.

В качестве второго примера рассмотрим связь каталитической активности со свободной энергией диссоциации окислов. Переход иона кислорода в молекулярный кислород сопровождается переходом электрона на уровень химического потенциала и энергия диссоциации окисла включает одним из слагаемых работу выхода электрона.

Поэтому при изменениях состава, не связанных со значительными изменениями других свойств, кроме работы выхода электрона, следует ожидать линейную связь между энергией активации каталитической реакции и энергией диссоциации окисла или логарифмом упругости диссоциации:

$$E = A \mp Bq = A \pm B_1 \ln P, \quad (5)$$

здесь  $q$  — энергия диссоциации окисла,  $P$  — давление диссоциации окисла.

Знак второго члена определяется направлением электронного перехода лимитирующей стадии каталитической реакции.

Соотношение (5) обычно расценивается, как указание на окислительно-восстановительный механизм протекания реакции. Из изложенного следует, что связь между упругостью диссоциации окисла и его каталитической активностью возможна и при других механизмах реакции, не связанных с прямым взаимодействием реагирующих веществ с кислородом катализатора. Она может быть следствием зависимости как давления диссоциации кислорода, так и каталитической активности окисла от уровня химического потенциала электронов.

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
13 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Темкин, ЖФХ, 15, 296 (1941). <sup>2</sup> М. И. Темкин, С. Л. Киперман, ЖФХ, 21, 927 (1947). <sup>3</sup> Ф. Ф. Волькенштейн, Усп. хим., 27, 1304 (1958). <sup>4</sup> Н. П. Кейер, Л. Н. Куцева, ДАН, 117, 259 (1957). <sup>5</sup> Г. К. Боресков, Пробл. физ. хим., 1, 101 (1958).



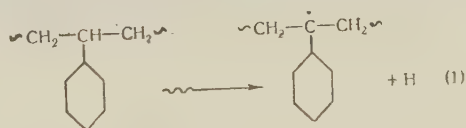
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИН ШЕН-КАН, А. Н. ПРАВЕДНИКОВ и академик С. С. МЕДВЕДЕВ

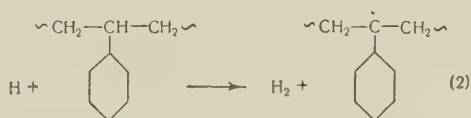
**МЕХАНИЗМ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ БЕНЗОЛЬНЫХ КОЛЕЦ  
ПРИ РАДИОЛИЗЕ ПОЛИСТИРОЛА**

Образование поперечных связей при радиоллизе полистирола сопряжено с затратой значительно большей энергии, чем это имеет место при сшивании под действием излучения полимеров, не содержащих фенильных пировок, таких, например, как полиэтилен. Если при радиоллизе полистирола на образование одной поперечной связи затрачивается 25—35 эв, то при радиоллизе полистирола эта величина возрастает до 3000—5000 эв<sup>(1-3)</sup>. Это же время выход свободных радикалов при облучении линейных парафинов только в 5—7 раз превышает выход радикалов из алкилароматических соединений (таких как толуол, этилбензол<sup>(4)</sup>). Таким образом, высокая радиационная стойкость полистирола не может быть объяснена обычной схемой защитного действия бензольных колец.

Для объяснения высокой радиационной стойкости полистирола необходимо рассмотреть механизм реакций, протекающих при радиоллизе этого полимера. Атом водорода, образовавшийся в результате разрыва связи C—H полимерной молекулы под действием излучения



может реагировать по двум реакциям: 1) отрыв атома водорода от алифатической цепи



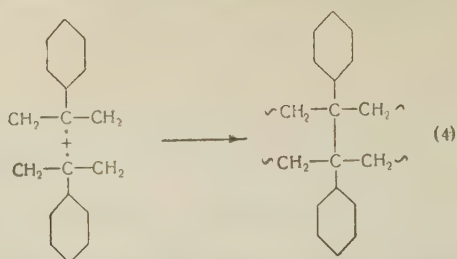
2) присоединение к двойной связи бензольного кольца с образованием свободного радикала типа циклогексадиенильного



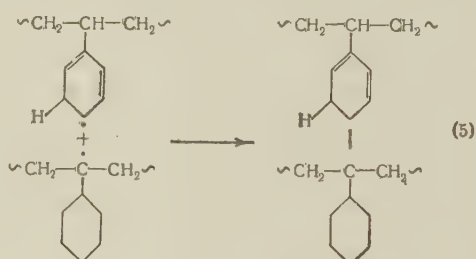
Вторая реакция, согласно данным Мелвилла и Роба<sup>(5)</sup>, протекает с очень высокими скоростями.

Вследствие низких скоростей диффузии в застеклованных полимерах высоких скоростей реакций с участием атомарного водорода образовавшиеся таким путем радикалы должны находиться в непосредственной близости от первичного радикала, образовавшегося по реакции 1. Взаимодей-

ствие первичного радикала с радикалом, образовавшимся по реакции очевидно будет приводить к образованию поперечной связи:

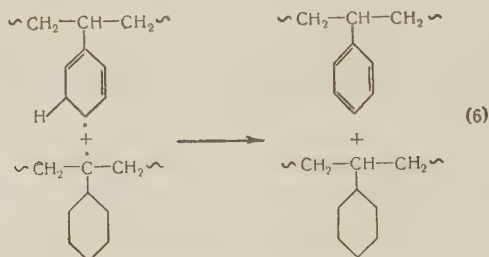


Взаимодействие же первичного радикала с циклогексадиенильным радикалом может происходить двумя путями. Эти радикалы могут рекомбинировать друг с другом с образованием поперечной связи



В пользу предположения о протекании этой реакции говорит тот факт, что при радиоллизе полистирола выход поперечных связей всегда выше, чем выход водорода (образование поперечной связи по реакции 5 как видно из приведенного выше уравнения, не сопровождается выделением водорода).

Кроме того, эти радикалы могут вступать в реакцию диспропорционирования:



Реакция диспропорционирования будет приводить к восстановлению исходного состояния и, следовательно, к рассеянию энергии без образования поперечных связей. В результате эффективность процессов сшивания будет падать, а энергия, затрачиваемая на образование одной поперечной связи, возрастать.

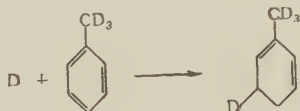
Необходимым условием протекания реакции 6 с высокой скоростью является низкая подвижность полимерных цепей. Увеличение подвижности цепей, например, при введении в полимер растворителя, увеличит вероятность рекомбинации первичных радикалов (в твердом полимере эта вероятность практически равна нулю), и, следовательно, снизит скорость реакции 6. Скорость сшивания при этом (в расчете на энергию, поглощенную полимером) должна возрасти. Имеющиеся в литературе данные<sup>(6)</sup> о концентрационной зависимости скорости сшивания показывают, что при сшивании или растворении полистирола в этилацетате энергия, затрачиваемая на образование поперечной связи, уменьшается и при концентрации

имера 20% достигает минимальной величины 333 эв, лишь на один порок превышающей энергию, необходимую для сшивания полиэтилена. В дальнейшем разбавлении раствора величина энергии, необходимой для сшивания, снова возрастает, что, очевидно, связано с уменьшением вероятности встречи полимерных радикалов друг с другом, вследствие чего большую и большую роль начинает играть взаимодействие полимерных радикалов с радикалами, образовавшимися из растворителя.

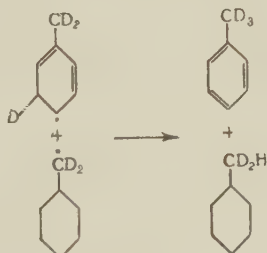
С целью экспериментальной проверки изложенных выше представлений о механизме взаимодействия первичного и циклогексанильного радикалов нами был синтезирован дейтерированный толуол, у которого все атомы в метильной группе замещены на дейтерий  $\text{CD}_3\text{C}_6\text{H}_5$  (по методу Ренан-дана (?) из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOD}$ ). При взаимодействии атома дейтерия, образовавшегося при разрыве связи  $\text{C} - \text{D}$  под действием излучения



бензольным кольцом будет образовываться метилциклогексанильный радикал, содержащий в кольце атом дейтерия



при взаимодействии такого радикала с первичным радикалом вследствие ступенчатого эффекта будет происходить отрыв главным образом атома водорода, а не атома дейтерия и, следовательно, переход дейтерия из алифатической цепи в кольцо.



Дейтерированный толуол облучался на ускорителе в замороженном состоянии (при температуре жидкого азота). После облучения толуол окислялся до бензойной кислоты водным раствором  $\text{KMnO}_4$  при  $95^\circ$ . Бензойная кислота очищалась многократной возгонкой в вакууме и сжигалась в токе кислорода. В образовавшейся при сжигании воде по плотности определялось содержание дейтерия. Полученные результаты приведены в табл. 1. В контрольных опытах (без облучения) присутствия дейтерия в воде (а следовательно и в бензольных кольцах) обнаружено не было.

Полученные результаты показывают, что скорость реакции 6, по крайней мере, в 5—6 раз превышает скорости процессов, приводящих к образованию поперечных связей.

Таблица 1

| Доза $10^{22}$<br>эв/г | Содержание<br>дейтерия<br>в воде, мол. % | Энергия, затра-<br>ченная на пере-<br>ход 1 атома дей-<br>терия в кольцо,<br>эв |
|------------------------|--|---|
| 3,80                   | 1,25                                     | 960   |
| 4,75                   | 2,18                                     | 750   |



Таким образом, высокая стабильность полистирола в значительной степени связана с протеканием реакции диспропорционирования первичных радикалов с радикалами циклогексациенильного типа.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
17 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Charlesby, J. Poly. Sci., **11**, 513 (1953). <sup>2</sup> A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A **215**, 187 (1952). <sup>3</sup> A. Prevost-Bernas, A. Chapiro et al., Disc. Faraday Soc., № 12, 98 (1952). <sup>4</sup> L. A. Wall, D. W. Brown, J. Phys. Chem., **61**, 1047 (1957). <sup>5</sup> H. W. Melville, T. C. Robb, Proc. Roy. Soc., A **196**, № 1047, (1949). <sup>6</sup> A. Henglein, Zs. Phys. Chem., **18**, № 1/2, 56 (1958). <sup>7</sup> R. Renard, Canad. J. chem., **34**, 98 (1956).

Член-корреспондент АН СССР Б. П. НИКОЛЬСКИЙ,  
А. И. ПАРФЕНОВ и М. М. ЩУЛЬЦ

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

В настоящем сообщении обсуждаются результаты изучения электродных свойств, электропроводности и химической устойчивости стекол, принадлежащих к простым силикатным системам:  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  <sup>(1)</sup> и  $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  <sup>(2)</sup>. При разработке практических рецептур электродных стекол, как правило, изучались свойства сложных силикатных систем <sup>(3-5)</sup>.

Изучение свойств простых по составу систем было предпринято в данной работе для выяснения роли отдельных компонентов и их взаимного влияния на электродное поведение стекол. Такое исследование необходимо также для установления рациональных путей дальнейшего совершенствования стеклянных электродов.

В исследованных нами стеклах содержание окиси лития варьировалось в пределах от 25 до 33 мол. % и окиси лантана от 0 до 9 мол. %, что охватывает область составов, допускающих изготовление стеклянных электродов с помощью обычных приемов <sup>(1,3,6)</sup>. Электродные свойства стекол исследовались при 25 и 95° С в растворах с постоянной концентрацией иона щелочного металла (3 N растворы по отношению к ионам  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ ) при изменяющемся значении рН (от 0 до 14). Методика исследования электродных свойств подробно описана в ранее опубликованных работах <sup>(1,7)</sup>.

Электропроводность стекол измерялась в интервале температур 140—300° по методике, описанной в работе <sup>(8)</sup>. Для расчета молярной электропроводности ( $\Lambda$ ) были определены плотности стекол методом гидростатического взвешивания в воде и бензоле.

Химическая устойчивость стекол характеризовалась количествами окиси лития ( $n_{\text{Li}_2\text{O}}$  — количество миллимолей окиси лития) и кремнезема, перешедших в раствор при обработке порошка стекла (навеска около 1 г) водой при 100° <sup>(9)</sup>.

Данные по электропроводности при 150 и 250° ( $\kappa$  — удельная электропроводность), химической устойчивости ( $n_{\text{Li}_2\text{O}}$ ) и плотности ( $d$ ) стекол систем  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  представлены в табл. 1. Данные по плотности стекол системы  $\text{Ni}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  взяты из работы <sup>(10)</sup>, а электропроводности стекла, содержащего 33 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  и 67 %  $\text{SiO}_2$ , из работы <sup>(8)</sup>.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что введение окиси лантана в литиевые стекла сопровождается небольшим увеличением их сопротивления, которое, вероятно, связано с более прочным закреплением ионов лития в стекле. Энергия активации процесса электропроводности в стеклах по мере введения в них окиси лантана имеет тенденцию к возрастанию.

Все исследованные нами стекла при действии воды теряют окись лития в большей пропорции, чем кремнезем (стекла «выщелачиваются»). Это приводит к образованию на поверхности стекла слоя, обогащенного кремнеземом. При введении в стекла окиси лантана выщелачиваемость их в водных растворах уменьшается. С этой точки зрения окись лантана является таким компонентом стекла, который улучшает его химическую устойчивость.

Результаты исследования электродных свойств стекол при 25° в растворах солей лития и натрия приводятся в табл. 2. В настоящей работе при исследовании стекол системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  подтвержден вывод работы <sup>(1)</sup>, что изменение содержания окиси лития в стекле (в интервале 25—30 мол. %)

мало влияет на пределы водородной функции стеклянных электродов. Это обстоятельство позволяет нам привести в табл. 2 собщенные данные для серии стекол с постоянным содержанием окиси лантана и переменным

Таблица 1

Данные по электропроводности, плотности и химической устойчивости стекол системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

| Состав стекла, мол. % |                         |                | $d_{18/4}$ , г/см <sup>3</sup> | Электропроводность  |                     |                     | $n_{\text{Li}_2\text{O}}$ , ммоль/л |
|-----------------------|-------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|
| $\text{Li}_2\text{O}$ | $\text{La}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ |                                | $-\lg \kappa_{150}$ | $-\lg \kappa_{250}$ | $\lambda_{150}$     |                                     |
| 25                    | —                       | 75             | 2,307                          | 5,63                | 4,15                | $2,1 \cdot 10^{-4}$ | —                                   |
| 25                    | 3                       | 72             | 2,579                          | 6,04                | 4,52                | $8,6 \cdot 10^{-5}$ | —                                   |
| 25                    | 6                       | 69             | 2,859                          | 6,40                | 4,77                | $3,8 \cdot 10^{-5}$ | —                                   |
| 25                    | 9                       | 66             | 3,201                          | 6,66                | 4,98                | $2,1 \cdot 10^{-5}$ | —                                   |
| 27                    | —                       | 73             | 2,319                          | 5,68                | 4,17                | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | 0,42                                |
| 27                    | 3                       | 70             | 2,615                          | 6,17                | 4,55                | $5,8 \cdot 10^{-5}$ | 0,17                                |
| 27                    | 6                       | 67             | 2,905                          | 6,17                | 4,55                | $5,8 \cdot 10^{-5}$ | 0,08                                |
| 27                    | 9                       | 64             | —                              | 6,32                | 4,74                | $8,3 \cdot 10^{-5}$ | 0,07                                |
| 33                    | —                       | 67             | 2,347                          | 5,24                | —                   | $3,7 \cdot 10^{-4}$ | 0,49                                |
| 33                    | 3                       | 64             | 2,668                          | 5,36                | 3,93                | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | —                                   |
| 33                    | 6                       | 61             | 2,990                          | 5,55                | 4,10                | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | 0,23                                |
| 33                    | 9                       | 58             | —                              | —                   | —                   | —                   | 0,20                                |

содержанием окиси лития. В табл. 2 приводятся пределы водородной функции по шкале рН (за начало отступлений электрода от водородной функции принято отклонение от нее на 10 мв), отступления от нее при рН 13, выражен-

Таблица 2

Данные по электронным свойствам стекол системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

| Состав стекла, мол. % |                         |                | Растворы солей натрия     |   | Растворы солей лития      |   |                       |
|-----------------------|-------------------------|----------------|---------------------------|---|---------------------------|---|-----------------------|
| $\text{Li}_2\text{O}$ | $\text{La}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | пределы водородн. функции | отступл. от водородн. функции при рН 13, мв | пределы водородн. функции | отступл. от водородн. функции при рН 13, мв | $K$                   |
| 25—30                 | —                       | 75—70          | 0—9,8                     | 106   | 0—10,8                    | 88  | $0,12 \cdot 10^{-11}$ |
| 25—33                 | 3                       | 72—64          | 0—9,4                     | 95  | 0—9,7                     | 137   | $0,53 \cdot 10^{-11}$ |
| 25—33                 | 6                       | 69—61          | 0—(9,5—10)                | ~70   | 0—9,2                     | 177   | $1,9 \cdot 10^{-11}$  |
| 25—33                 | 9                       | 66—58          | 0—>10,5                   | ~40   | 0—9,0                     | 182   | $4,1 \cdot 10^{-11}$  |

ные в мв (разброс этой величины для стекол с разным содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  составляет  $\pm 5$  мв). В последней колонке таблицы приводятся значения константы обмена ионов между стеклом и раствором

$$\left( K = \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{p-p}} \cdot N_{\text{Li}}^{\text{ст}}}{a_{\text{Li}^+}^{\text{p-p}} \cdot N_{\text{H}}^{\text{ст}}} \right),$$

рассчитанные по методу, предложенному в (?).

Если изменение содержания окиси лития в изученных нами стеклах мало сказывается на их электродном поведении, то изменение содержания окиси лантана проявляется значительно сильнее. Особый интерес представляет тот факт, что это влияние проявляется по-разному в растворах солей лития, с одной стороны, и солей натрия и калия, — с другой. В растворах литиевых солей увеличение содержания окиси лантана в стеклах ухудшает водородную функцию в щелочных средах (сдвигает верхний предел водородной функции в сторону меньших значений рН и вызывает возрастание отклонений от этой функции в щелочных растворах).

Исследованные стекла в растворах, содержащих ионы лития, приобретают при рН 12 и выше литиевую функцию, что означает практически полное замещение ионов водорода в поверхностных слоях стекла ионами лития из раствора.



По мере увеличения содержания окиси лантана в стекле численное значение константы обмена ионов возрастает. Это может быть объяснено отчасти упрочнением связи ионов лития в изученных стеклах при введении в них окиси лантана. С этим объяснением находится в соответствии понижение подвижности ионов лития в стекле (величины  $\lambda$ ) и некоторое уменьшение выщелачиваемости окиси лития.

Противоположное влияние оказывает увеличение содержания окиси лантана в литиевых стеклах на их поведение в растворах, содержащих ионы натрия или калия. В таких растворах отклонения от водородной функции при простом содержании окиси лантана в стекле уменьшаются, и предел этой функции сдвигается в более щелочную область. Это явление может быть оставлено в связь с вероятным уплотнением структуры стекла при введении в него окиси лантана, что должно затруднить процесс проникновения более крупных, чем литий, ионов натрия или калия в стекло, а следовательно, и вытеснения из него ионов водорода.

Для всех изученных стекол, содержащих окись лантана, ионы щелочных металлов по их влиянию на водородную функцию стекла располагаются в следующий ряд:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Для других типов стекол этот ряд имеет иной порядок (<sup>1,11</sup>).

При 95° характер зависимости электродного поведения стекол от их состава и состава раствора остается тот же, что и при низкой температуре, хотя при высокой температуре влияние выражено менее резко. Пределы водородной функции у всех исследованных стекол системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  при переходе от 25 к 95° смещаются от 0—9, 0—11 до 0—7, 0—8 pH.

Нижний предел водородной функции у электродных стекол указанной системы при 95° лежит при значениях  $\text{pH} < 0$ , в то время как у стекол системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  этот предел при той же температуре лежит выше  $\text{pH} 2-3$ , при  $\text{pH} 0$  отступления от водородной функции доходят до 100 мв (<sup>1</sup>).

Таким образом, окись лантана является компонентом электродных литиево-силикатных стекол, который резко уменьшается при высоких температурах отступления от водородной функции в кислых растворах.

В заключение следует отметить, что введение окиси лантана в электродные литиево-силикатные стекла является полезным для расширения пределов водородной функции, стабилизации электродных характеристик и улучшения их химической устойчивости.

Из числа стекол системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  для практического изменения pH в кислых растворах можно рекомендовать, наряду со стеклом ХСТ (ЦЛА энергочермет) (<sup>12</sup>), стекла состава:  $\text{Li}_2\text{O}$  24—28% (молярных),  $\text{La}_2\text{O}_3$  4—7%,  $\text{SiO}_2$  65—70%.

Полученные нами результаты подтверждают высказанные ранее соображения (<sup>3</sup>) о том, что для получения стеклянных электродов, пригодных для применения в широкой области pH (от 0 до 14), необходимо вводить в стекла системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  кроме окиси лантана, улучшающей водородную функцию в кислых растворах, также и другие компоненты, которые позволяют расширить пределы этой функции в область щелочных растворов.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
13 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Парфенов, Вестн. Лен. ун-ва, 4, 1, 98 (1959). <sup>2</sup> Shinzo Okado, Tomoda Nishi, Takeshi Tanaka, Katsnji Imabuki, Bull. Eng. Res. Inst. Kyoto Univ., 7, 119 (1955). <sup>3</sup> G. A. Perley, Anal. Chem., 3, 394 (1949). <sup>4</sup> B. Langyel, F. Till, Egypt. J. Chem., 1, 1, 99 (1958). <sup>5</sup> W. Simon, D. Wegmann, Helv. chim. Acta, 41, 7, 2099 (1958). <sup>6</sup> А. Н. Федотов, Зав. лаб., 4, 498 (1958). <sup>7</sup> Б. П. Никольский, ЖФХ, 10, 3, 495, 504 (1937). <sup>8</sup> О. В. Мазурин, С. С. Борисовский, ЖТФ, 27, 2, 275 (1957). <sup>9</sup> Н. М. Павлушкин, Г. Г. Сенюрин, Практикум по технологии стекла, М., 1957. <sup>10</sup> С. К. Дуброво, Ю. А. Шмидт, ЖПХ, 32, 4, 742 (1959). <sup>11</sup> Б. П. Никольский, М. М. Шульц, Н. В. Пешехонова, ЖФХ, 32, 1, 19 (1958). <sup>12</sup> pH-метр ЦЛА блочного типа. Мониторинг-эксплуатационная инструкция 5056 М. (1958).

Член-корреспондент АН СССР А. С. ПРЕДВОДИТЕЛЕВ

## К ТЕОРИИ АДсорбЦИОННОЙ ВОЛНЫ

### ЗАВИСИМОСТЬ ИСТОЩЕНИЯ СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА ОТ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ГАЗА И ОТ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ

1. Современная теория адсорбционной волны не охватывает всего многообразия явления. Например, теория не справляется с описанием влияния размеров зерен на время истощения слоя; не дает правильного ответа на вопрос о действительной связи между критической высотой слоя и логарифмом начальной концентрации газа и т. д. Трудности, которые она испытывает, обусловлены не вполне последовательным использованием современной теории течения газов через пористые тела.

Рассмотрим движение газа через пористый адсорбент цилиндрической формы. С гидродинамической точки зрения ограничим это движение предположением о постоянстве скорости фильтрации газа вдоль радиуса цилиндра. Это предположение о явлениях фильтрации газа через пористые тела оправдывается многочисленными опытами.]

Различные стадии извлечения реагирующего газа из потока могут быть охарактеризованы следующими процессами: 1) диффузией газа к поверхности зерен адсорбента; 2) адсорбцией на поверхности зерен; 3) химической реакцией на зернах адсорбента; 4) десорбцией продуктов реакции и их удалением из адсорбирующего слоя.

Все эти процессы определенным образом могут отразиться на распределении градиента давления газа вдоль слоя адсорбента, а следовательно, и на распределении скорости фильтрации. Почти все обстоятельства говорят за то, что сложный процесс превращения вещества в слое адсорбента протекает фронтом, т. е. адсорбент вырабатывается так, как выгорает слой угля, слой пороха и столб горючей газовой смеси, подожженной с одного конца. Этот фронт характеризуется всегда определенной скоростью. Данное обстоятельство позволяет для одномерного случая выбрать в качестве особой координаты отношение текущей координаты ко времени, т. е. считать, что любые параметры, характеризующие процесс, не зависят явно от времени, а зависят от положения фронта для любого момента. Например, плотность будет зависеть не от координаты и времени отдельно, а будет существовать зависимость вида

$$\rho = \rho\left(\frac{x}{t}\right) = \rho(\xi), \quad \frac{x}{t} = \xi. \quad (1)$$

Такие процессы мы называем фронтовыми. Итак, будем рассматривать движение адсорбционной волны как фронтовой процесс.

2. Нетрудно показать справедливость следующих тождеств:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\xi}{t} \frac{d\rho}{d\xi}, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{1}{t} \frac{dp}{d\xi}, \quad \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{1}{t} \frac{dW}{d\xi};$$

здесь через  $W$  обозначена скорость фильтрации, через  $p$  давление.

Уравнение непрерывности для одномерного случая будет иметь вид

$$m \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial p W}{\partial x} = 0;$$

здесь через  $m$  обозначена порозность слоя.

Преобразуя к переменной  $\xi$ , его можно представить в виде

$$m\xi d\rho = d(\rho W). \quad (2)$$

После интегрирования будем иметь

$$m\xi \rho = \rho W + m \int \rho d\xi + B; \quad (2a)$$

здесь через  $B$  обозначена произвольная постоянная.

Пусть опыт ведется так, что падение давления вдоль фильтрационного потока совершается по линейному закону. Это означает, что скорость фильтрации вдоль адсорбционного слоя постоянна.

Отметим индексом (1) величины, относящиеся к передней поверхности адсорбционного фронта, в тот момент, когда он проходит всю толщину слоя адсорбента. Индексом (2) отметим то положение фронта, когда он установился и начал двигаться с постоянной скоростью  $g$ . В этом случае будем иметь  $\xi = g$ .

Сделанные замечания позволяют написать следующие два равенства:

$$mg \rho_1 = \rho_1 W + m \int_{(2)}^{(1)} \rho d\xi + B,$$

$$mg \rho_2 = \rho_2 W + m \int_{(2)}^{(2)} \rho d\xi + B.$$

Вычитая из первого второе, будем иметь

$$mg(\rho_1 - \rho_2) = (\rho_1 - \rho_2) W + m \int_{(2)}^{(1)} \rho d\xi.$$

Отсюда следует

$$g = \frac{W}{m} + \frac{1}{(\rho_1 - \rho_2)} \int_{(2)}^{(1)} \rho d\xi. \quad (3)$$

Интеграл, стоящий в правой части полученного соотношения, не равен нулю, так как равномерное движение адсорбционного фронта не может начаться со среза трубы. Всегда существует некоторый начальный участок, который в приведенных выше расчетах аппроксимировался ступенчатым изменением переменной  $\xi$ ; следовательно, предполагалось существование особой точки. Обозначим этот интеграл  $g_k$ ; он имеет размерность скорости, поэтому назовем его критической скоростью.

Теперь соотношение (3) можно переписать так:

$$g = \frac{W}{m} + g_k. \quad (3a)$$

Обозначим толщину начального участка  $d_k$ , толщину всего слоя обозначим  $d$ . Время, в течение которого образовавшийся фронт пройдет весь слой, обозначим через  $T$ . Это время будет в точности совпадать со временем истощения адсорбционного слоя. Поэтому для скорости движения адсорбционного фронта можно написать еще соотношение вида

$$g = \frac{d - d_k}{T}.$$

Сравнивая это значение скорости движения фронта со скоростью, определяемой соотношением (3a), будем иметь

$$T = \frac{m(d - d_k)}{W + mg_k}. \quad (4)$$



Как видим, найденная формула есть непосредственное следствие уравнения непрерывности для движения газов через пористые тела.

Полученная формула (4) почти в точности совпадает с формулой, которую приводит М. Кац и которая получается из концепции Амундсена и Денби (1). Иначе и не могло быть, так как нельзя обойти закон сохранения вещества.

3. В статье М. Каца о гетерогенном окислении окиси углерода (1) приводится экспериментальный материал, позволяющий проверить формулу (4). На рис. 1 сплошные кривые вычерчены при  $W = 625$  см/мин в предположении, что критическая толщина  $d_k$  равна нулю. Точки изображают экспериментальные данные. Пунктирные линии проведены в соответствии с мнением авторов. Они показывают, что экспериментами М. Каца и его сотрудников невозможно установить критическую толщину с достаточной степенью точности; в этом отношении требуются более прецизионные опыты.

Обозначим через  $z$  обратное значение скорости фильтрации, т. е.  $z = 1/W$ . Тогда

формулу (4) можно представить в виде

$$T = \frac{m(d - d_k)z}{1 + mg_k z} \quad (4a)$$

Характер изменения функции  $T = \frac{2z}{1+z}$  представлен на рис. 2. Функция проходит через начало координат и асимптотически приближается к некоторому пределу. Из формулы (4a) видно, что предельное значение  $T_{пр}$  будет достигнуто, когда скорость фильтрации примет нулевое значение. В этом случае будем иметь  $T_{пр} = \frac{d - d_k}{g_k}$ . Из формулы (4a)

видно также, что с уменьшением численного значения произведения  $mg_k z$  функция  $T(z)$  будет приближаться к прямой линии.

На рис. 3 приведена зависимость  $T$  от  $1/W$  при  $c_0 = 0,50\%$  и различных толщинах слоя. Сплошные прямые показывают, с какой степенью точности экспериментальные данные (точки) следят за прямой, проходящей через начало координат в соответствии с формулой (4a). Пунктирные прямые проведены согласно мнению авторов работы. И те и другие прямые в пределах

ошибок опыта правильно описывают явление, однако пунктирным прямым можно отдать предпочтение. Но это не означает, что излагаемая концепция находится в противоречии с опытом.

Функция  $T(z)$  происходит через начало координат только в предположении существования бесконечно больших скоростей фильтрации для любого заданного пористого тела. Физически такие скорости фильтрации невозможны. Следовательно, для любого пористого тела должна существовать предельная скорость фильтрации. Обозначим через  $z_0$  обратное значение предельной скорости фильтрации. В этом случае начало координат координатной системы, относительно которой записана формула (4a), должно

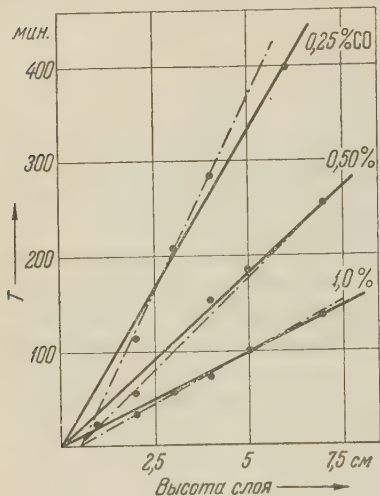


Рис. 1.

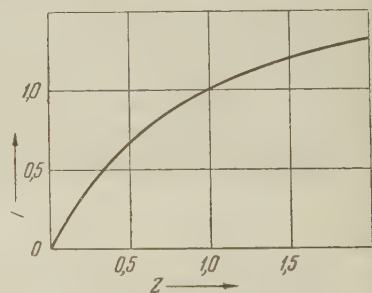


Рис. 2.

Быть передвинуту в точку  $(0, z_0)$ . Относительно этой системы координат формула (4a) запишется так:

$$T = \frac{m(d - d_k)(z - z_0)}{1 + mg_k(z - z_0)}. \quad (4b)$$

Найденная формула при малом значении произведения  $mg_k(z - z_0)$ , что вполне отвечает реальности, в состоянии описать опыты М. Каца. Следует отметить, что скорость фильтрации  $z_0$  зависит только от физической природы адсорбционного слоя и никак не должна зависеть от химической природы фильтрующегося газа.

4. Формула (4) дает ответ и еще на один вопрос; именно, в нее входит коэффициент порозности, который является функцией размеров зерен. Поэтому через этот коэффициент легко выяснить влияние размеров зерен адсорбента на время его истощения. В самом деле, объем, занимаемый зернами адсорбента, можно представить в виде  $v_a = \frac{4}{3}\pi r^3 N$ ; здесь через  $r$  обозначен радиус зерен, через  $N$  — число зерен в объеме  $v$ . Поэтому, вводя диаметр зерен, коэффициент порозности можно представить в виде

$$m = \frac{v - v_a}{v} = 1 - \frac{v_a}{v} = 1 - \frac{1}{6} \pi \sigma^3 \frac{N}{v} = 1 - b\sigma^3. \quad (5)$$

Время истощения  $T$  пропорционально этой величине. Поэтому тангенс угла наклона прямых, определяющих связь времени  $T$  с высотой слоя адсорбента, будет иметь вид

$$\frac{\Delta T}{\Delta d} = a(1 - b\sigma^3). \quad (5a)$$

Здесь через  $a$  обозначена некоторая постоянная, смысл которой легко выясняется из формулы (4).

В работе М. Каца приведены данные по измерениям времени истощения адсорбента в зависимости от его высоты для различных размеров зерен. С помощью этих данных нами по формуле  $y = 36 - 1,3 \sigma^3$  были вычислены значения тангенсов угла наклона прямых, определяющих указанную зависимость. На рис. 4 экспериментальные данные показаны в виде точек. Сплошная кривая вычислена по указанной формуле. Как видно из рисунка, имеется весьма хорошее согласие теоретических расчетов с экспериментальными данными. Таким образом, в данном случае коэффициент порозности определяет существо дела, а не какие-либо специальные соображения о характере действия зерен адсорбента, как это предполагается в теории Денби.

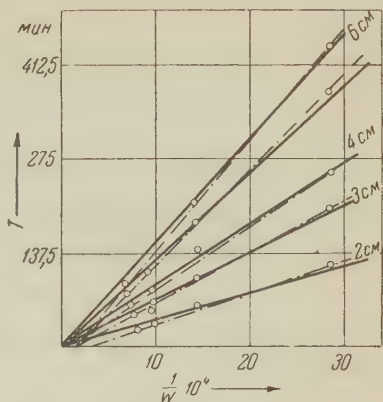


Рис. 3.

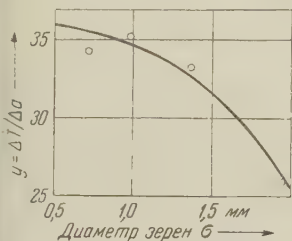


Рис. 4.

Поступило  
30 III 1959

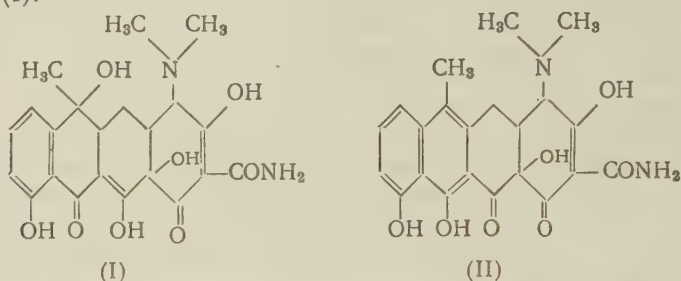
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Кац, Гетерогенное окисление окиси углерода, Сборн. Катализ, Катализаторы органических реакций, пер. с англ. под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна, ИЛ, 1955, стр. 291.

Е. М. САВИЦКАЯ, Л. Ф. ЯХОНТОВА, Б. П. БРУНС и Т. С. КОЛЫГИНА  
О ПРЕВРАЩЕНИИ ТЕТРАЦИКЛИНА, СОРБИРОВАННОГО  
СУЛЬФОКАТИОНИТОМ, В АНГИДРОТЕТРАЦИКЛИН

(Представлено академиком В. А. Каргиным 23 I 1959)

Тетрациклин — антибиотическое вещество, являющееся производным нафтацена (I).



При исследовании ионного обмена тетрациклина на сильнокислотных смолах в водородной форме нами было обнаружено, что одновалентный катион тетрациклина, сорбированный катионитом, способен отщеплять воду и превращаться в ангидротетрациклин (II). Ангидротетрациклин не переходит в раствор, а также остается в связанном состоянии в фазе смолы. Этот процесс можно рассматривать как инактивацию биологически активного тетрациклина, так как ангидротетрациклин не обладает микробиологической активностью.

Для работы был использован препарат основания тетрациклина, подвергавшийся специальной очистке. Содержание тетрациклина в нем составляло 98%. Ангидротетрациклин и минеральные примеси в препарате практически отсутствовали. Ионообменные сульфосмолы предварительно обрабатывались обычным образом (тренировка).

Сорбцию тетрациклина проводили на водородной форме катионита из раствора основания тетрациклина в 95% метиловом спирте или в воде. Вследствие более высокой растворимости основания тетрациклина в метиловом спирте было удобнее вести сорбцию из небольших объемов растворов в метиловом спирте, чем из водных растворов. Процесс вели в статических условиях, при непрерывном перемешивании системы. Температуру поддерживали равной  $-30^{\circ}$  или  $0^{\circ}\text{C}$  (криостат), чтобы практически исключить инактивацию тетрациклина в смоле в период сорбции. Время обмена было равно 3—4 часам. По истечении этого времени навеску смолы с сорбированным тетрациклином отделяли от раствора, промывали охлажденным растворителем, заливали 95% метиловым спиртом или водой ( $25^{\circ}$ ) и выдерживали в термостате при  $25^{\circ}$  в течение определенного времени. При этой температуре шло превращение тетрациклина. Раствор основания тетрациклина в воде или в 95% метиловом спирте, выдерживаемый при  $25^{\circ}$ , не претерпевает никаких изменений за времена, в течение которых происходила инактивация тетрациклина в фазе смолы.

За время пребывания смолы в растворителе как сам тетрациклин, так и продукты его превращения не переходили в жидкую фазу. По истечении



определенного времени катионит переносили в колонку, вставленную в суд Дьюара, и проводили вытеснение тетрациклина и продуктов его активации в динамических условиях при  $0^\circ$  или  $-30^\circ\text{C}$  1 *N* солянокислым раствором метилового спирта. Время элюции составляло 2—4 часа. Специально поставленные опыты показали, что уже при  $0^\circ$  тетрациклин изменяется в этих растворах даже в течение суток.

Степень превращения тетрациклина определяли, проводя анализ элюатов, получаемых при описанных выше условиях элюции, при которых не происходит никакого изменения тетрациклина.

При спектрофотометрическом исследовании кислых и нейтрализованных при pH 3—4 элюатов были получены совершенно идентичные результаты. После выдерживания тетрациклина в сорбированном состоянии на смоле элюате были обнаружены характерные спектры поглощения в видимой области для тетрациклина и ангидротетрациклина. Количественный спектрофотометрический метод дал полное совпадение с аналогичным колориметрическим методом <sup>(1)</sup>, при помощи которого также можно определять как тетрациклин, так ангидротетрациклин. Поэтому вся дальнейшая работа была проведена с использованием колориметрического метода.

Было показано, что превращение тетрациклина идет на всех испытанных водородных формах сульфосмолы, полученные из сополимеров винилнафталина и дивинилбензола, и сополимеров стирола, содержащих различное количество дивинилбензола, и сульфосмола СБС-3). Полимеризационные катиониты были приготовлены в научно-исследовательском институте пластмасс, а катионит СЕС-3 в Московском химико-технологическом институте им. Менделеева. Исследованные смолы обладали различной структурой и различными физическими свойствами.

Скорость превращения тетрациклина в зависимости от времени пребывания его на катионите была изучена на сильнокислотной смоле, полученной на основе сополимера винилнафталина и дивинилбензола <sup>(2)</sup>.

Смола была взята в водородной форме с размером частиц 0,25—0,50 мм. Температура сорбции и десорбции была равна  $-30^\circ$ . Статическая обменная емкость (С.О.Е.) катионита по  $\text{Na}^+ = 5,12$  мгэкв/г, а количество поглощенного тетрациклина равно 2,90 мгэкв/г.

На рис. 1 представлены полученные результаты, которые свидетельствуют о том, что реакция превращения тетрациклина идет по уравнению первого порядка. Отсутствие инактивированного тетрациклина в элюате, полученном при проведении элюции тетрациклина непосредственно после сорбции (см. рис. 1), является подтверждением правильного выбора таких условий сорбции и вытеснения, которые обеспечивают практически полную стойкость тетрациклина и позволяют изучать превращение антибиотика на смоле в чистом виде.

По мере увеличения концентрации тетрациклина в катионите происходит падение скорости инактивации тетрациклина, т. е. чем меньше концентрация свободных ионов водорода, связанных электростатическими силами смолой, тем медленнее происходит превращение тетрациклина.

Сама реакция превращения тетрациклина в фазе смолы идет по тому же пути, по которому она протекает в растворе в присутствии ионов водорода, так как в результате образуется одно и то же вещество — ангидротетрациклин.

Изложенные данные показывают, что превращение тетрациклина, находящегося в сорбированном состоянии, в ангидроформу, происходит за счет

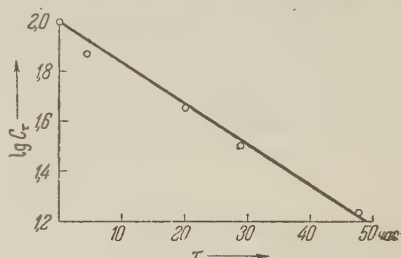


Рис. 1.  $C_t$  — концентрация тетрациклина в элюате, %

каталитического действия незамещенных водородных ионов катионит.

За последние годы водородные формы сильноокислотных катионитов нашли широкое применение в качестве катализаторов для самых разнообразных химических процессов. Но все эти реакции идут в гетерогенной системе, когда вещества, подвергающиеся каталитическому превращению, находятся в жидкой фазе. Описанное в данной работе превращение тетрациклина под действием H-ионов катионита является особым случаем каталитического процесса, когда исходное вещество, продукт его превращения, а также сам катализатор находятся в одной фазе — фазе катионита. При использовании ионообменных смол для выделения биосинтетического тетрациклина этот процесс представляет несомненный интерес с практической точки зрения. Поскольку при реакции превращения образуется биологически неактивная ангидроформа тетрациклина, то протекание этой реакции при ионообменном методе выделения тетрациклина является совершенно нежелательным и необходимо подбирать такие условия, чтобы исключить инактивацию тетрациклина, находящегося в фазе смолы.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт антибиотиков

Поступило  
13 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> I. Levine, E. A. Garlock, H. Fischbach, J. Am. Pharm. Ass. (Science Ed.), 38, 473 (1949). <sup>2</sup> А. Б. Пашков, С. М. Симанчук, Авт. свидетельство 17610 (1952).

Академик АН БССР Н. Н. СИРОТА и Ю. И. ПАШИНЦЕВ

# ДИНАМИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ АРСЕНИДОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

В статье одного из авторов <sup>(1)</sup> было замечено, что температурное изменение среднеквадратичных смещений атомов в решетке твердого тела пропорционально изменению квадрата его коэффициента линейного расширения. В исследованиях, посвященных определению характеристических температур и коэффициентов линейного расширения германия <sup>(2)</sup> и кремния <sup>(3)</sup>, методами рентгеноструктурного анализа было получено статистическое <sup>(2)</sup> и более или менее точное <sup>(3)</sup> экспериментальное доказательство справедливости указанного выше правила применительно к этим элементам.

В настоящей работе мы рассмотрим связь между среднеквадратичными смещениями атомов в кристаллических решетках полупроводниковых соединений арсенидов алюминия, галлия и индия и их коэффициентами линейного расширения.

Используя полученные нами методами рентгеноструктурного анализа данные при определении характеристических температур и коэффициентов линейного расширения соединений AlAs, GaAs и InAs <sup>(5)</sup>, мы подсчитали средние значения среднеквадратичных динамических смещений атомов в этих соединениях и сопоставили их соответственно с квадратами коэффициентов линейного расширения.

В табл. 1 для каждого из исследованных арсенидов приводятся индексы

линий на рентгенограммах, температуры съемки, центры температурных интервалов, для которых вычислялись характеристические температуры  $\theta$ , гарифмы отношений площадей пиков почернения линий, измеренных по микрофотограммам рентгенограмм  $\left(\ln \frac{I_{T_1}}{I_{T_2}}\right)$ , среднеквадратичные динамические смещения  $\bar{u}_T^2$ , коэффициенты линейного расширения  $\alpha$  и их квадраты. Вычисление среднеквадратичных динамических смещений производилось

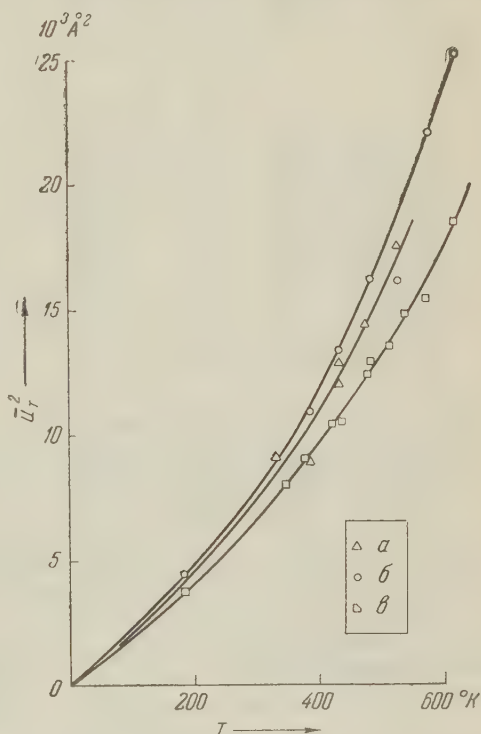


Рис. 1. Изменение динамических среднеквадратичных смещений атомов арсенидов алюминия (а), индия (б) и галлия (в) в зависимости от температуры



Характеристическая температура, коэффициент линейного расширения и среднеквадратичные динамические смещения арсенидов индия, галлия и алюминия

| $T_1 - T_2$<br>(°K) | Центр.<br>темпер.<br>интервала<br>(°K) | $hkl$ | $\ln \frac{I_{T_1}}{I_{T_2}}$ | $\theta$ (°K) | $\frac{-2}{u_T^2}$<br>( $10^8 \text{ \AA}^2$ ) | $\alpha$<br>( $10^6 \text{ град}^{-1}$ ) | $\alpha^2$<br>( $10^{12} \text{ град}^{-2}$ ) |
|---------------------|--|-------|-------------------------------|---------------|--|--|---|
|---------------------|--|-------|-------------------------------|---------------|--|--|---|

## Арсениды индия

|         |     |     |        |     |      |      |      |
|---------|-----|-----|--------|-----|------|------|------|
| 78—290  | 184 | 355 | 0,2930 | 249 | 4,46 | 3,40 | 11,6 |
|         |     | 246 | 0,2685 |     |      |      |      |
| 290—482 | 386 | 355 | 0,3351 | 230 | 10,9 | 4,84 | 235  |
|         |     | 246 | 0,3118 |     |      |      |      |
| 290—573 | 432 | 355 | 0,5341 | 220 | 13,4 | 5,20 | 27,0 |
|         |     | 246 | 0,4880 |     |      |      |      |
| 290—673 | 482 | 355 | 0,7835 | 211 | 16,2 | 5,67 | 32,0 |
|         |     | 246 | 0,7800 |     |      |      |      |
| 482—573 | 528 | 355 | 0,2025 | 218 | 16,2 | 6,10 | 37,1 |
|         |     | 246 | 0,1672 |     |      |      |      |
| 482—673 | 578 | 355 | 0,4420 | 198 | 22,1 | 6,60 | 43,5 |
|         |     | 246 | 0,4480 |     |      |      |      |
| 573—673 | 623 | 355 | 0,2438 | 192 | 25,3 | 7,04 | 49,5 |
|         |     | 246 | 0,2680 |     |      |      |      |

## Арсениды галлия

|         |     |     |        |     |      |      |      |
|---------|-----|-----|--------|-----|------|------|------|
| 78—290  | 184 | 551 | 0,2263 | 315 | 3,75 | 3,64 | 13,2 |
| 291—398 | 345 | 551 | 0,1572 | 295 | 8,00 | 5,07 | 25,1 |
| 291—468 | 380 | 551 | 0,2593 | 291 | 9,05 | 5,38 | 29,0 |
| 291—560 | 425 | 551 | 0,3868 | 287 | 10,4 | 5,74 | 33,0 |
| 398—468 | 434 | 551 | 0,1063 | 289 | 10,5 | 5,82 | 33,8 |
| 291—680 | 485 | 551 | 0,6330 | 275 | 12,9 | 6,24 | 39,0 |
| 398—560 | 479 | 551 | 0,2535 | 280 | 12,4 | 6,20 | 38,5 |
| 468—560 | 514 | 551 | 0,1495 | 277 | 13,5 | 6,48 | 42,0 |
| 398—680 | 539 | 551 | 0,4770 | 271 | 14,8 | 6,68 | 44,5 |
| 468—680 | 574 | 551 | 0,3520 | 274 | 15,4 | 6,96 | 48,5 |
| 560—680 | 620 | 551 | 0,2195 | 260 | 18,5 | 7,44 | 55,1 |

## Арсениды алюминия

|         |     |     |        |     |      |      |      |
|---------|-----|-----|--------|-----|------|------|------|
| 291—375 | 333 | 551 | 0,0876 | 395 | 9,15 | 3,66 | 13,4 |
| 291—476 | 384 | 551 | 0,1512 | 430 | 8,95 | 4,00 | 16,0 |
| 291—577 | 434 | 551 | 0,3431 | 380 | 12,9 | 4,28 | 18,3 |
| 375—476 | 426 | 551 | 0,1073 | 370 | 13,4 | 4,28 | 18,3 |
| 375—577 | 476 | 551 | 0,2208 | 378 | 14,3 | 4,68 | 21,8 |
| 476—577 | 527 | 551 | 0,1264 | 360 | 17,5 | 4,92 | 24,1 |

на основе теории теплового рассеяния рентгеновских лучей Дебая — Валлера, согласно которой логарифм отношения интенсивностей линий ( $hkl$ ) рентгенограмм, снятых при разных температурах  $T_1$ ,  $T_2$ , определяется удвоенной разностью температурных факторов

$$\ln \frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = 16\pi^2 (\bar{u}_{T_2}^2 - \bar{u}_{T_1}^2) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (1)$$

Причем среднеквадратичные динамические смещения связаны с характеристической температурой Дебая — Валлера <sup>(6)</sup> соотношением

$$\bar{u}_T^2 = \frac{3h^2 T}{4\pi^2 m k \theta^2} \left[ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right], \quad (2)$$

где  $\Phi(x)$  — функция Дебая,  $m$  — средняя масса атома,  $\theta$  — характеристическая температура Дебая — Валлера,  $x = \frac{h\nu_g}{kT}$ ,  $\nu_g$  — граничная частота.

Характеристическая температура, как известно, определяется характеристической (граничной) частотой колебания атомов. Заметим, как это

евидно из соотношения (2), что с увеличением среднеквадратичных смещений понижается характеристическая температура и следовательно гра-  
дная частота колебаний атомов. На это обстоятельство обращал внима-  
е А. Ф. Иоффе (7).

На рис. 1 приведены графики изменения среднеквадратичного смеще-  
ния ( $\bar{u}_T^2$ ) от температуры у исследуемых арсенидов AlAs, GaAs, InAs.

и всех температурах, при  
которых производились съемки  
рентгенограмм, наибольшие средне-  
квадратичные динамические сме-  
щения наблюдаются у арсенида  
алюминия, несколько меньше у арсе-  
нида галлия и наименьшие у арсе-  
нида индия, что находится в  
соответствии с их температурами  
плавления.

Величина среднеквадратичных  
динамических смещений в исследуе-  
мом интервале температур возраст-  
ает с увеличением температуры.  
Видимо, по общему закону  
и всех изучаемых веществ.

На рис. 2 приведены графики,  
вызывающие изменение среднеквад-  
ратичных динамических смещений  
исследуемых арсенидов с квадра-  
тами их коэффициентов линейного  
расширения. Для арсенидов экспе-  
риментальные значения среднеквад-  
ратичных смещений в рассматри-  
ваемых координатах ( $\bar{u}_T^2$ ,  $\alpha^2$ ) до-  
статочно удовлетворительно ложат-  
ся на прямые, проходящие через  
исходные координаты.

Таким образом, на основании по-  
лученных нами результатов можно  
считать справедливым для арсени-  
дов алюминия, индия и галлия в  
интервале 200—650° К правило, согласно которому среднеквадратичные  
динамические смещения прямо пропорциональны квадратам коэффициентов  
линейного расширения.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт редкометаллической  
промышленности]

Поступило  
5 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Н. Н. Сирота, Докл. АН БССР, 2, № 11 (1958). 2 Е. М. Гололобов, Н. Н. Си-  
рота, Докл. АН БССР, 3, № 7 (1959). 3 Н. Н. Сирота, А. У. Шелег, Докл. АН  
БССР, 3, № 8 (1959). 4 Н. Н. Сирота, Ю. М. Пашинцев, Инж. физ. ж., № 12,  
(1958). 5 Ю. М. Пашинцев, Н. Н. Сирота, Докл. АН БССР, 3, № 2,  
(1959). 6 I. Waller, Zs. f. Phys., 9, 398 (1923). 7 А. Ф. Иоффе, Ж. тверд.  
т., 1, № 1 (1959).

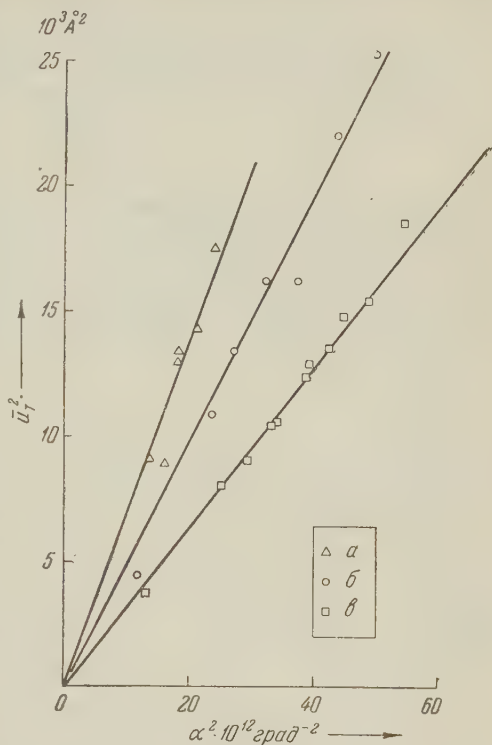


Рис. 2. Изменение динамических среднеквад-  
ратичных смещений  $\bar{u}_T^2$  атомов арсенидов алю-  
миния (а), индия (б) и галлия (в) в зависимо-  
сти от квадратов их коэффициентов линейного  
расширения

С. С. УРАЗОВСКИЙ и З. М. КАНЕВСКАЯ

## ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 III 1959)

Установленные нами ранее <sup>(1)</sup> факты сохранения различий в свойствах полиморфных модификаций многих органических веществ после их растворения побудили нас предпринять исследование электропроводности монохлоруксусной кислоты в неводных растворах.

Монохлоруксусная кислота имеет четыре монотропных модификации с точками плавления:  $\alpha$  —  $61,2^\circ$ ,  $\beta$  —  $56,2^\circ$ ,  $\gamma$  —  $50,0^\circ$  и  $\delta$  —  $43,8^\circ$ . Иссле-

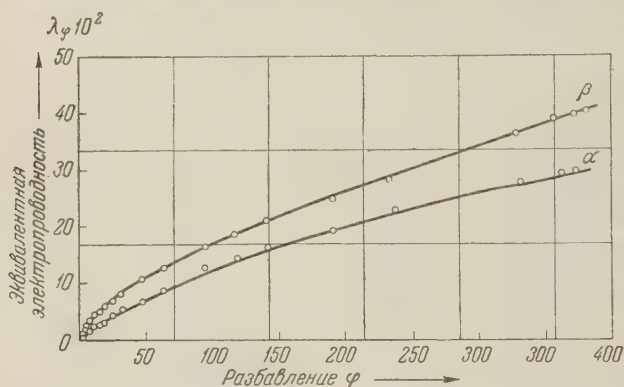


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  в ацетоне от разбавления

дования <sup>(2)</sup> проводились только с двумя, так как  $\gamma$ -модификация и в особенности  $\alpha$ -модификация, ввиду их крайней неустойчивости — легкой превращаемости в стабильную  $\alpha$ -модификацию — не позволяли получать надежных результатов. В качестве растворителей применялись ацетон и диоксановодные смеси, надлежащим образом очищенные до постоянства значений их электропроводности.

Точные измерения электропроводности неводных растворов ввиду их высокого сопротивления — порядка нескольких десятков тысяч ом — сопряжены со значительными трудностями и требуют специальных методов и аппаратуры. В настоящем исследовании мы воспользовались ранее разработанной нами установкой <sup>(2)</sup>, в основу которой была положена схема В. К. Семенченко, Б. В. Ерофеева и В. В. Серпинского <sup>(3)</sup>, значительно усовершенствованная и снабженная приборами объективного отсчета — вибрационным гальванометром с усилителем типа Ф-50. Применимость ее для аналогичных цепей была установлена нами в ранее опубликованной работе <sup>(2)</sup>, где и приведено ее подробное описание.

Электропроводность измерялась в пределах концентраций от 1 до  $0,002 N$  при температуре  $25^\circ$ . Измерения более разбавленных растворов из-за высокого сопротивления (свыше  $100\,000\ \Omega$ ) не давали надежных результатов. Поэтому значения электропроводности для более высоких разбавлений ( $\varphi > 500$ ), как и предельная электропроводность ( $\lambda_0$ ), получались путем экстраполяции.

На рис. 1 представлен график зависимости эквивалентной электропроводности ( $\lambda$ ) от разбавления ( $\varphi$ ) для  $\gamma$ - и  $\beta$ -модификаций монохлоруксусной кислоты в ацетоне.

На приведенном графике видно явное различие в значениях электропроводности для отдельных модификаций кислоты, возрастающее с раз-



явлением в исследованных нами пределах. Аналогичные результаты были также получены для растворов 80% диоксано-водной смеси. Следует заметить, что в диоксане с повышенным содержанием воды различие в электропроводности сравниваемых модификаций сглаживается и вовсе исчезает в чистой воде.

С целью выяснения характера дальнейшего измерения электропроводности, вплоть до ее предельного значения ( $\lambda_0$ ), мы воспользовались одним из наиболее надежных методов экстраполяции.

Вычисление грубо приближенного значения предельной электропроводности ( $\lambda_0$ ) проводилось по формуле Вальдена (4)

$$\lambda_0 = \lambda_\varphi + \frac{65,7}{\varepsilon \eta \sqrt{\varphi}}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя,  $\eta$  — его вязкость. Дальнейшее улучшение полученного значения производилось при помощи графического метода последовательных приближений Фуосса и Крауса (5).

В основу метода Фуосса и Крауса положена формула Онзагера (6) для электропроводности одно-одновалентного электролита с учетом его неполной диссоциации:

$$\lambda_\varphi = [\lambda_0 - (A + B\lambda_0) \sqrt{\alpha c}] \alpha, \quad (2)$$

где  $A$  и  $B$  — соответственно электрофоретическая и релаксационная константы, зависящие от вязкости и диэлектрической постоянной растворителя.

Из приведенного уравнения (2) находим степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda_\varphi}{\lambda_0 \Phi(z)}, \quad (3)$$

где  $\Phi(z)$  может быть заменено непрерывной дробью:

$$\Phi(z) = 1 - z \{1 - z [1 - z (\dots)^{-1/2}]^{-1/2}\}^{-1/2}, \quad (4)$$

в которой  $z = \frac{(A + B\lambda_0) \sqrt{\alpha c}}{\lambda_0}$ .

Для значений  $z$  от 0 до 0,209  $\Phi(z)$  может быть найдена из таблиц Фуосса (7).

Далее, подставив найденное значение  $\alpha$  в известное уравнение константы диссоциации, находим:

$$K = \frac{\lambda_\varphi^2 c \gamma_\pm^2}{\lambda_0 \Phi(z) [\lambda_0 \Phi(z) - \lambda_\varphi]}. \quad (5)$$

Или в более удобном виде для графического изображения:

$$\frac{\Phi(z)}{\lambda_\varphi} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K \lambda_0^2} \frac{\lambda_\varphi c \gamma_\pm^2}{\Phi(z)}. \quad (6)$$

На основании таким образом полученных данных для различных разбавлений строится график в координатах  $\frac{\Phi(z)}{\lambda_\varphi}$  от  $\frac{\lambda_\varphi c \gamma_\pm^2}{\Phi(z)}$ , откуда находим второе приближенное значение  $\lambda_0'$ , которое может быть вновь использовано для приведенного выше расчета и построения графика, позволяющего найти новое еще более точное значение предельной электропроводности  $\lambda_0''$  и т. д., до тех пор, пока не получается совпадения полученного значения  $\lambda_0^n$  с предыдущим  $\lambda_0^{(n-1)}$ .

В нашем случае это было достигнуто после второго цикла расчетов. При этом были получены постоянные значения предельной электропро-

водности для монохлоруксусной кислоты в ацетоне, которые оказались практически одинаковыми для обеих модификаций, а именно:  $\lambda_{0(\alpha)} = 59,1$  и  $\lambda_{0(\beta)} = 59,38$ . Для дальнейших расчетов мы приняли среднее значение  $\lambda_0 = 59,28$ , которое и было использовано для вычисления констант диссоциации и построения полной кривой электропроводности как функции разбавления.

Вычисление констант диссоциации производилось по известному уравнению:  $K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \gamma_{\pm}^2$ , которое оказалось хорошо применимым для небольшо-

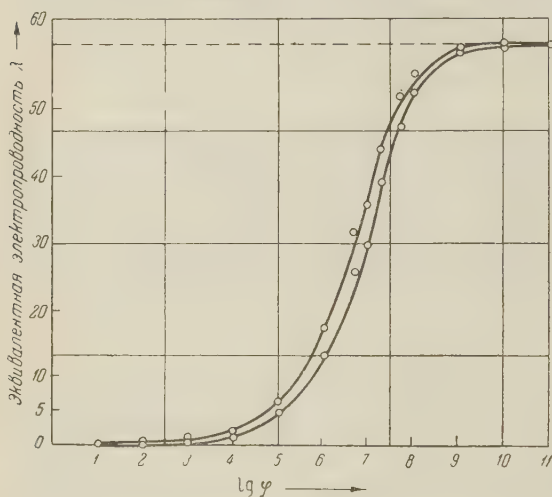


Рис. 2. Полная зависимость  $\lambda(\phi)$  для растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  в ацетоне. Предельная электропроводность  $\lambda_0 = 59,27$

Из графика видно, что найденное нами различие в электропроводности  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций монохлоруксусной кислоты в ацетоне сначала с разбавлением возрастает, достигая максимального значения при  $\phi \cong 10^6 - 10^7$  л/моль, когда степень диссоциации близка к половине, а затем уменьшается, приближаясь к нулю в предельно разбавленных растворах, где  $\lambda_0$  становится одинаковой для обеих модификаций.

Такой характер изменения эквивалентной электропроводности с разбавлением позволяет сделать заключение о том, что наблюдаемые различия в электролитических свойствах двух модификаций монохлоруксусной кислоты должны обуславливаться различной их способностью к диссоциации и следовательно определяться различием в конфигурациях молекул, а не ионов, поскольку подвижности последних очевидно одинаковы.

Непосредственной причиной различной диссоциирующей способности  $\alpha$  и  $\beta$ -модификаций монохлоруксусной кислоты является различный тип их ассоциации в кристаллической решетке, сохраняющийся в неводных растворах: мономерная с внутримолекулярной водородной связью или цепочечная для  $\beta$ -модификации и обычная димерная для  $\alpha$ -модификации.

Харьковский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило  
20 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. С. Уразовский, Молекулярный полиморфизм, Киев, 1956. <sup>2</sup> С. С. Уразовский, З. М. Каневская, Тр. Харьковск. политехнич. инст., 4, в. 2, 45 (1954). <sup>3</sup> В. К. Семенченко, Б. В. Ерофеев, В. В. Серпинский, ЖОХ, 2, 893 (1932). <sup>4</sup> P. Walden, Elektrochem. nichtwäs. Lösungen, Leipzig, 1924, S. 98. <sup>5</sup> R. Fuoss, C. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 476 (1933). <sup>6</sup> R. Fuoss, C. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 57, 488 (1935). <sup>7</sup> L. Onsager, Trans. Farad. Soc., 23, 341 (1927).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Ш. ЯГФАРОВ

**НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
И ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОГРАФИИ**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 4 IV 1959)

Разработан метод, который позволяет одновременно определять тепло-ые характеристики (теплоемкость, теплопроводность, температуропровод-ность) и тепловые эффекты.

Измерения производятся в широком интервале температур. Ограниче-нием в температуре исследования является только теплостойкость приме-ненных материалов и термопар. В нашей установке, где были использованы хромель-алюмелиевые термопары, измерения производились до 1000°.

Метод является скоростным, измерение до 1000° производится в течение ч. 20 мин.— 2 ч. Результаты измерения получают в виде объективной записи в координатах температура — время (термограмма).

Проведение опытов и изготовление установки достаточно просты и мо-гут быть осуществлены в любой лаборатории. Для записи результатов необходим регистрирующий прибор в виде пирометра или потенциометра.

Метод основан на законах температурного поля при линейном нагреве, т. е. на квазистационарном режиме нагрева. Примененный здесь принцип разработан впервые. Суть его составляет анализ теплового потока, прошед-шего через исследуемое вещество. Тепловой поток задается заранее (изве-стной теплоемкостью), и по изменению его при прохождении через иссле-дуемое вещество определяется величина факторов, вызвавших эти измене-ния, т. е. величина тепловых характеристик вещества. При этом применен дифференциальный способ измерения, заключающийся в синхронном срав-нении двух тепловых потоков, прошедших одновременно в двух местах через исследуемое вещество и задаваемых, с одной стороны, известной теплоемкостью, а с другой — «нулевой» теплоемкостью, т. е. воздухом.

Изложенный принцип ясен из рис. 1, где изображена схема блока. Исследуемое вещество помещается между двумя коаксиальными цилиндра-ми. Наружный цилиндр является блоком-нагревателем, позволяющим соз-дать равномерное поле квазистационарного нагрева. Внутренний цилиндр, в котором помещено вещество с известной и хорошо воспроизводимой теп-лоемкостью (такими являются, например, металлы) и воздушное эталонное пространство, служит для создания двух заранее известных тепловых по-токов через исследуемое вещество.

В торцах блока цилиндры разделены между собой теплоизоляционными прокладками (из шамота, фарфора и т. д.). Внутренний цилиндр обычно изго-товляется из двух цилиндров жаростойкой стали, разделенных между со-бой также теплоизоляционным материалом (фарфор, шамот, кварц и т. д.). Цилиндр из жаростойкой стали имеет то преимущество, что он выравнивает возможные неравномерности в поступлении тепла с разных сторон.

Температурное поле в блоке измеряется при помощи двух дифферен-циальных термопар, спаи которых помещаются в точках 1—1, 1—2 и 2—1, 2—2 соответственно (рис. 1). Вторая термопара является комбинирован-



ной с простой термопарой, позволяющей одновременно измерять падение температуры в веществе.

В условиях квазистационарного режима падение температуры в исследуемом веществе, в том месте, где помещено эталонное воздушное пространство, будет определяться лишь теплоемкостью и теплопроводностью самого вещества; в том же месте, где во внутреннем цилиндре находится металл, падение температуры в веществе будет определяться, кроме того, еще и его

теплоемкостью. Зная величину теплоемкости металла и сравнительная разность градиентов температур, можно найти теплопроводность исследуемого вещества.

В условиях квазистационарного режима метод, позволяющий независимо определять одну из термических характеристик, дает возможность найти одновременно теплоемкость и теплопроводность, как это видно из формулы, определяющей температуропроводность<sup>(1)</sup>:

$$a = \frac{\lambda}{C},$$

где:  $a$  — коэффициент температуропроводности;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $C$  — объемная теплоемкость.

Математический анализ температурного поля в блоке позволяет получать весьма простые расчетные формулы, где единственно измеряемыми величинами являются расстояния на термограмме, соответствующие углу поворота зеркальца гальванометра.

Расчетная формула для измерения теплоемкости имеет следующий вид:

$$m \cdot c_p = k \cdot m_1 \cdot c_{p_1} \frac{L_1}{L_2} - k \cdot m_2 \cdot c_{p_2},$$

где:  $m \cdot c_p$  — теплоемкость исследуемого вещества;  $m_1 \cdot c_{p_1}$  — теплоемкость

Рис. 1. Схема блока. А — 1-й вариант, Б — 2-й (упрощенный) вариант. 1 — Цилиндр из жаростойкой стали (или из алюминия, никеля); 2 — внутренние цилиндры из жаростойкой стали (или из никеля); 3 — вещество с известной и хорошо воспроизводимой теплоемкостью; 4 — в схеме А теплоизоляционные перегородки, в схеме Б — пробки и кольца из теплоизоляционного материала. Наверху они закреплены наглухо, через них проходят термопарные провода, нижние кольца вынимаются при загрузке вещества; 5 — исследуемое вещество (А и Б), 6 — штифты для центровки блока в печи (Б)

вещества с известной теплоемкостью, помещенного во внутренний цилиндр  $m_2 \cdot c_{p_2}$  — теплоемкость оболочки, содержащей эталон (воздух);  $L_1, L_2$  — отклонения на термограмме двух дифференциальных линий от нулевой соответствующие ТЭДС, развиваемым дифференциальными термопарами (рис. 1);  $k$  — константа, определяемая размерами блока.

Формулы для определения коэффициента теплопроводности имеют вид

$$\lambda = m_1 \cdot c_p \frac{v}{\Delta t} \cdot K_1,$$

где:  $v$  — скорость нагрева;  $\Delta t$  — разность температур между веществом известной теплоемкостью и эталоном;  $K_1$  — константа, определяемая размерами блока.

Как видно, из расчетных формул исключены все переменные и трудно определяемые факторы, которые могут внести, по крайней мере, систематическую ошибку. Таким образом, метод открывает возможность для получения высокоточных результатов. Точность, достигнутая при измерении теплоемкостей, имеет порядок не ниже 1% (см. табл. 1, где даны некоторые результаты по измерению теплоемкости  $\text{KNO}_3$ ).

Таблица 1

Удельная теплоемкость  $\text{KNO}_3$

| Температура, °C | По лит. данным | Найдено  |          | Разница с лит. данными, % | Разница между опытами, % |  | Температура, °C | По лит. данным | Найдено  |          | Разница с лит. данными, % | Разница между опытами, % |
|-----------------|----------------|----------|----------|---------------------------|--------------------------|--|-----------------|----------------|----------|----------|---------------------------|--------------------------|
|                 |                | 1-й опыт | 2-й опыт |                           |                          |  |                 |                | 1-й опыт | 2-й опыт |                           |                          |
| 50              | 0,2328         | 0,2356   |          | 1,2                       |                          |  | 105             | 0,2617         | 0,2609   |          | 0,3                       |                          |
| 55              | 0,2355         | 0,2353   |          | 0,8                       |                          |  | 110             | 0,2643         | 0,2622   |          | 0,7                       |                          |
| 60              | 0,2381         | 0,2374   |          | 0,3                       |                          |  | 160             | 0,2905         | 0,2879   | 0,2876   | 0,9                       | 0,1                      |
| 65              | 0,2407         | 0,2400   |          | 0,3                       |                          |  | 170             | 0,2957         | 0,2934   | 0,2924   | 0,8                       | 0,3                      |
| 70              | 0,2433         | 0,2421   |          | 0,5                       |                          |  | 180             | 0,3010         | 0,2973   | 0,2976   | 1,2                       | 0,1                      |
| 75              | 0,2460         | 0,2463   |          | 0,1                       |                          |  | 190             | 0,3062         | 0,3029   | 0,3044   | 1,1                       | 0,5                      |
| 80              | 0,2486         | 0,2491   |          | 0,2                       |                          |  | 200             | 0,3115         | 0,3087   | 0,3096   | 0,9                       | 0,4                      |
| 85              | 0,2512         | 0,2515   |          | 0,1                       |                          |  | 210             | 0,3141         | 0,3119   | 0,3113   | 0,7                       | 0,2                      |
| 90              | 0,2538         | 0,2548   |          | 0,4                       |                          |  | 220             | 0,3272         | 0,3250   | 0,3254   | 0,7                       | 0,1                      |
| 95              | 0,2565         | 0,2562   |          | 0,1                       |                          |  | 230             | 0,3324         | 0,3298   | 0,3308   | 0,8                       | 0,3                      |
| 100             | 0,2590         | 0,2577   |          | 0,5                       |                          |  | 240             | 0,3403         | 0,3358   | 0,3352   | 1,3                       | 0,2                      |

Знание термических констант дает возможность определять величину тепловых эффектов, используя площадь, образуемую пиком дифференциальной записи. При измерении тепловых эффектов максимальная ошибка выходит пока до 2%, что, очевидно, обусловлено некоторыми побочными факторами (например, ошибками при измерении величины площадей пика, особенно неточностью ограничения пика для получения замкнутых площадей).

Удовлетворительные результаты были получены также и при измерении теплопроводности. Таким образом, метод позволяет одновременно определять все термические характеристики и величину тепловых эффектов. Проведение опыта крайне упрощено: вследствие закрепленного положения термопар опыт сводится лишь к загрузке и выниманию исследуемого вещества. Исключается необходимость градуировки не только установки, но и термопар (при одинаковой чувствительности гальванометров).

Разработан и более упрощенный вариант установки (см. рис. 1). Здесь эталон и вещество с постоянной теплоемкостью помещаются в двух разных каналах, просверленных в блоке. Для нагрева блока можно использовать обычную электрическую печь с достаточно длинной ингредиентной областью. Установка особенно удобна для малых количеств веществ и крайне проста в изготовлении и обращении.

Метод может быть применен как для измерения тепловых величин в лабораторных условиях, так и для различных физико-химических исследований.

Химический институт  
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило  
1 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. В. Лыков, Теория теплопроводности, М., 1952, стр. 331.

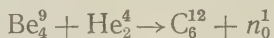
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН, В. Н. СМИРНОВ и Л. П. СТАРЧЕНКО

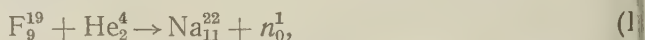
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ  
БЕРИЛЛИЕВЫХ И ФЛЮОРИТОВЫХ РУД БОМБАРДИРОВКОЙ  
 $\alpha$ -ЛУЧАМИ

Для количественного определения бериллия в рудах ранее была применена <sup>(1)</sup> фотоядерная реакция ( $\gamma$ ,  $n$ ), в которой при облучении бериллия жесткими  $\gamma$ -лучами возникали нейтроны.

Нами использована для количественного контроля концентратов при обогащении бериллиевых руд ядерная реакция



и для флюоритовых руд ядерная реакция



в которых при облучении бериллия и фтора  $\alpha$ -частицами выбиваются нейтроны. Выход ядерной реакции ( $\alpha$ ,  $n$ ) для бериллия имеет наибольшее значение по сравнению с другими элементами и равняется 80 нейтронам на каждые  $10^6$   $\alpha$ -частиц, а для фтора 12 нейтронов на каждые  $10^6$   $\alpha$ -частиц <sup>(2)</sup>. Другие элементы, встречающиеся в бериллиевых и флюоритовых рудах, имеют значительно меньший выход нейтронов при бомбардировке  $\alpha$ -лучами (на  $10^6$   $\alpha$ -частиц): С — 0,11; О — 0,07; Al — 0,74; Si — 0,16 нейтронов.

Поэтому в продуктах обогащения бериллиевых и флюоритовых руд число нейтронов, выбиваемых  $\alpha$ -частицами, должно быть пропорционально содержанию бериллия и фтора.

В качестве источника  $\alpha$ -излучения был использован изотоп полония — Po-210.

Po-210 имеет период полураспада равный 138,3 дня; энергия  $\alpha$ -излучения  $E = 5,3$  Мэв; максимальный пробег  $\alpha$ -частицы в воздухе 3,66 см (при нормальном атмосферном давлении). Po-210 является очень удобным источником  $\alpha$ -излучения, так как при распаде полония наблюдается лишь сравнительно очень слабое  $\gamma$ -излучение (один  $\gamma$ -квант на каждые  $10^5$   $\alpha$ -частиц), вследствие чего обращение с таким источником сравнительно просто.

Источник  $\alpha$ -излучения готовился нанесением полония на поверхность платиновой фольги методом вакуумной сублимации. Количество полония, высаженного на платиновую фольгу, оценивалось по  $\gamma$ -излучению и равнялось 250 мКи.

Для определения содержания бериллия и фтора в кассету засыпается анализируемый продукт обогащения (флотационной крупности). Поверхность порошка выравнивается по уровню бортика кассеты. Кассета помещается на столике и фиксируется центрирующим кольцом. На кассету ставится  $\alpha$ -излучатель, выбивающий из анализируемого продукта нейтроны. Счет нейтронов проводится с помощью установки для счета нейтронов СЧ-4.

При определении содержания бериллия и фтора строятся градуировочные графики по эталонным смесям с известным содержанием бериллия



ора; так, приведенный на рис. 1 градуировочный график получен на синтетических смесях берилла с кварцем и полевым шпатом (отношение кварца к полевому шпату равно 2 : 1).

Из рассмотрения градуировочного графика видно, что до 14% содержащая окиси бериллия число выбитых  $\alpha$ -частицами нейтронов прямо пропорционально содержанию бериллия.

На рис. 2 приведен градуировочный график для смеси флюорита с кварцем и баритом (отношение кварца к бариту равно 5 : 2). Содержание флюорита в исходной руде обычно достаточно высокое, поэтому данным методом можно определять содержание флюорита не только в продуктах обогащения, но и в исходной руде.

Крупность контролируемых продуктов не оказывает заметного влияния на число выбиваемых нейтронов, так как все  $\alpha$ -частицы, испускаемые источ-

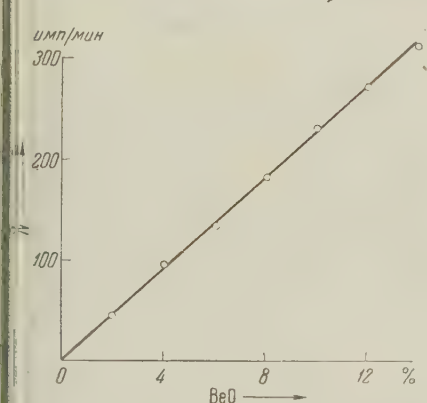


Рис. 1. Зависимость счета нейтронов от содержания окиси бериллия

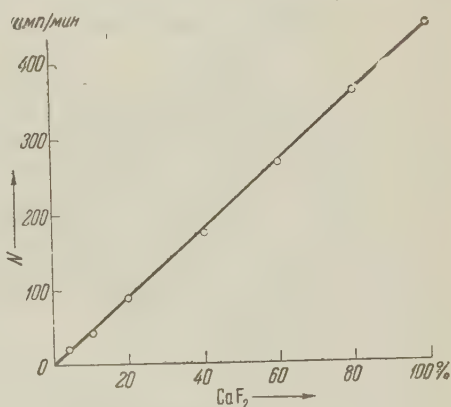


Рис. 2. Зависимость счета нейтронов от содержания флюорита

ником в направлении анализируемой пробы, поглощаются пробой. Пролет  $\alpha$ -частиц в веществе очень мал и для  $\alpha$ -частиц полония в продуктах обогащения составляет примерно 20  $\mu$ . Поэтому толщина слоя контролируемого препарата, если она больше 20  $\mu$ , не влияет на число выбиваемых нейтронов. Возникающие в результате используемой ядерной реакции нейтроны являются в основном быстрыми нейтронами и поэтому практически не поглощаются в слое контролируемого продукта.

По этой же причине материал и толщина дна кассеты не влияют на счет нейтронов.

Анализ влажных продуктов осложняется тем, что поток  $\alpha$ -частиц заметно ослабляется пленкой воды на поверхности исследуемого препарата и пленкой воды, образующейся на источнике  $\alpha$ -излучения за счет конденсации паров воды, содержащейся в концентрате. Ошибка в определении данным методом бериллия и фтора в продуктах обогащения не превосходит 2% от определяемой концентрации.

Описанный метод дает возможность быстро и с достаточной для технологического контроля точностью определять содержание бериллия и фтора в продуктах обогащения руд. Он может быть также применен и для определения содержания бора.

Поступило  
15 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. М. Gaudin, J. H. Pannel, Anal. Chem., 23, № 9, 1261 (1951). <sup>2</sup> Экспериментальная ядерная физика, 2, под ред. Э. Серге, М., 1955.

А. В. АЛЕКСАНДРОВ

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УГЛЕННОСТИ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ТУНГУССКОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 12 III 1959)

В течение последних двух лет на восточном выступе Тунгусского угленосного бассейна Якутским филиалом АН СССР проводились работы по изучению угленосности в бассейне верхнего течения р. Вилюй. Этими работами была освещена площадь порядка 25 тыс. км<sup>2</sup>, т. е. около половины всей площади распространения верхнепалеозойских отложений в Западной Якутии. Из общей длины р. Вилюя, 2435 км, на долю его верхнего участка, к которому тяготеют исследуемые нами площади, приходится ~1000 км от истока Вилюя до устья р. Улахан-Ботубии, впадающей в Вилюй справа, на меридиане которой происходит выклинивание Тунгусских угленосных отложений.

В строении района принимают участие породы осадочного комплекса верхнего палеозоя, с которым связаны все выходы углей, затем туфогенный комплекс (туффиты, туфоконгломераты и туфопесчаники) и траппы.

Территории, тяготеющие к верхнему течению Вилюя, являются наименее геологически изученными районами Советского Союза вообще, а в части угленосности — в особенности. Специальным изучением собственных угленосных отложений и самих углей в этом районе до 1956—1957 гг. никто, по существу, не занимался. Очень интересные работы на отдельных отрезках верхнего участка р. Вилюя проводились в период с 1946 по 1956 г. М. М. Одинцовым, Л. Е. Оффманом, Б. И. Рыбаковым, Г. Х. Файнштейном, В. Л. Масайтисом, Е. С. Разумовской, А. С. Струговым, Е. С. Бартошинской и др., но эти исследования или носили общий, региональный характер, или были посвящены специальным задачам; они не ставили перед собой ни цели изучения угленосных отложений и углей для воссоздания условий их накопления, ни задачи прогноза распространения продуктивных толщ для выявления промышленных запасов углей, необходимых народному хозяйству.

Обнаженность коренных осадочных пород в исследуемом районе является совершенно недостаточной, обнажения отстоят друг от друга на значительные расстояния, измеряемые многими десятками километров; в угленосных толщах трудно установить надежный маркирующий горизонт для сопоставления разрезов. Исследовательские работы в районе в значительной мере осложняются также и тем, что на всей площади нет ни одной буровой скважины. Тем не менее, опираясь на ряд более или менее полных разрезов угленосной толщи и исследуя все участки наиболее интенсивного углепроявления, мы можем дать предварительную оценку общего характера угленосности в бассейне верхнего течения р. Вилюй.

Тунгусская угленосная толща в исследуемом районе имеет самое широкое распространение, хотя в плане визуально она представляет собой как бы острова, отдельные пятна значительной величины на общем фоне распространения изверженных и пирокластических пород. Наиболее гипсометрически высокое положение занимают траппы, несколько ниже располагаются

ни туфогенных образований и уже затем — осадочные толщи, которые бы выполняют современные рельефные впадины в пределах площади. Угленосные отложения датируются нами на основании изучения спорово-пыльцевых комплексов и единичных находок флоры как каменноугольные ермские. Если такие формы, как *Azonotriletes rectispinus* Lub., *Azonotriletes spinellosus* Lub. и др., обнаруженные в наших сборах в районе устья Лахарчаны и Амбардаха, характерны для низов нижней перми, то *Azonotriletes gibberulus* Lub. и *Zonotriletes psilopteris* Lub., обнаруженные в несколько более низких горизонтах, точно так же характерны для раннего карбона.

В материале углей и песчаниках по р. Амбардах установлен споровый комплекс *Azonotriletes nigrnellus* Lub., *A. pyramidalis* Lub., *Pemphygaletes aratus* Lub., типичный для переходной зоны от карбона к нижней перми. Верхне-Вилуйская угленосная толща может быть сопоставлена, с одной стороны, с катской ( $C_2 + C_3$ ) и бургу克林ской ( $P_1$ ) свитами Северо-Западного разреза Тунгусского бассейна; с другой, — ишановско-промежуточной ( $P_1^{1-p}$ ) и алыкаевской ( $C_2^{1-3}$ ) подсвитами Кузнецкого бассейна.

Палинологический материал, которым мы располагаем, дает возможность пополнить Восточный разрез Тунгусского бассейна, приведенный С. Рассказовой (1), поместив над ереминской свитой ( $C_2 + C_3$ ) бургу克林скую ( $P_1$ ), с которой палинологически достаточно хорошо увязываются ермские образования на нашей площади.

Общая площадь Верхне-Вилуйской угленосной толщи исчисляется в —150 м. Явно доминирующее положение в разрезе занимают песчаники —65%), затем алевролиты (12—14%), аргиллиты (8—10%), угли (5—10%) и конгломераты (3—4%). Песчаники, как правило, занимают крайние положения: они покрывают и подстилают непосредственно продуктивную толщу.

В отдельных случаях, как, например, на Амбардахе и Чачане, имеет место почти полный срез песчаниковой толщи, и тогда пласты угля залегают непосредственно под траппами или современными образованиями.

Сводный разрез Верхне-Вилуйской угленосной толщи представляется в общих чертах в следующем виде: в основании толщи залегают песчаники с тонкой зернистостью и плотности, массивного строения, преимущественно карцевые, изредка чередующиеся с плотными алевролитистыми песчаниками. Над ними располагается пачка пластов угля, перемежающаяся с алевролитами, углистыми аргиллитами и тонкими прослоями плотных глинистых деритов. Еще выше залегает свита разнотернистых полимиктовых и кварцевых песчаников с маломощными линзами угля, скоплениями шаровых караваеобразных известково-песчаных конкреций и обильными остатками минерализованной древесины. Как правило, линзы угля включаются в алевролиты. Эта пачка перекрывается пропластком конгломератов мощностью 0,40 м. В песчаниках пачки часто наблюдается тонкая косая слоистость. Еще выше залегает толща светло-серых разнотернистых песчаников пониженной плотности, перекрываемая 6—7-метровым пластом аргиллитов. Разрез завершается в самом верхе конгломератами мощностью —6 м с покрывающей их 30-метровой толщей крупнозернистых песчаников, изредка перемежающихся с небольшими пропластками конгломератов. В общем горизонтальное залегание угленосной толщи непрерывно нарушается мелкой складчатостью (в пределах падений от 2 до 10—12°), что позволяет охарактеризовать залегание Верхне-Вилуйских угленосных толщ как волнисто-горизонтальное. В отдельных случаях, как, например, в устье р. Лахарчаны, нарушение первоначального горизонтального залегания толщи связывается с непосредственной близостью траппового массива, приподнявшего на 30—35° осадочные породы при своем возвышении. Однако такого типа нарушения чрезвычайно редки; основная же масса дислокаций угленосной толщи и угольных пластов шла за счет только небольших тектонических напряжений.



Исходя из общей геологической обстановки и учитывая, в частности, площади распространения отложений пермско-каменноугольного возраста и интенсивность углепроявлений, мы выделяем в бассейне верхнего течения р. Вилюй несколько угленосных районов, в границы которых вписываются все точки углепроявлений в виде отдельных выходов углей или месторождений, а названия районов даются по географическому признаку.

Как это видно из схемы (рис. 1), выделяемые угленосные районы не соприкасаются своими границами. Оставляемые между границами райо-

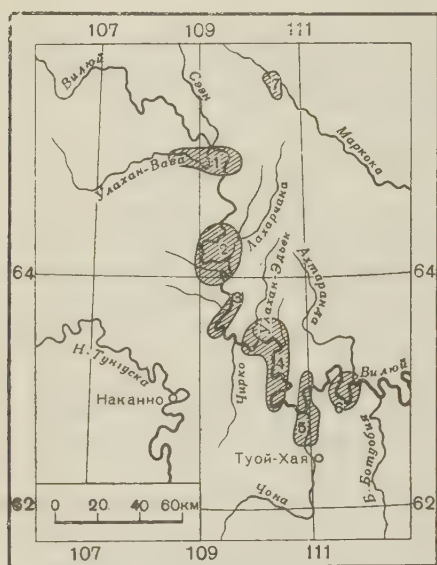


Рис. 1. Схема расположения угленосных районов верхнего течения р. Вилюй: 1 — Улахан-Вавский, 2 — Лахарчано-Амбардахский, 3 — Чалбандинский, 4 — Эдьэк-Чачанский, 5 — Чоно-Чохчуольский, 6 — Ахтарандинский, 7 — Маркокинский

нов «пустые» пространства нужно рассматривать не как совершенно безугольные и бесперспективные участки, а как площади с неясной обстановкой.

В береговых обнажениях по р. Вилюю нами неоднократно фиксировались выходы угленосных отложений и углей непосредственно под покровными образованиями траппов, без видимого ущерба для сохранности углей. Следовательно, мы имеем основание считать, что угленосные отложения существуют не только в пределах закартированных площадей распространения верхнепалеозойских пород, но и на тех площадях, где в настоящее время фиксируются изверженные или пирокластические породы. Незначительное исключение могут составить те участки, где находились каналы, по которым происходило вторжение в осадочные толщи магмы.

Начиная с крайнего, северо-западного, сектора исследуемой площади, в районе нижних течений

рр. Могды, Улахан-Вава и Потенакта (приток Вилюя) выделяется Улахан-Вавский угленосный район. Здесь, по р. Могды, встречен пласт угля мощностью 2,0 м и несколько пропластков по 0,20 м. По р. Потенакта также фиксируются выходы маломощных пластов (0,10—0,20 м); интересные выходы угля замечены по р. Улахан-Вава, среди которых можно отметить сложный пласт угля мощностью 2,70 м, состоящий из трех пачек. Площадь Улахан-Вавского угленосного района определяется в 1640 км<sup>2</sup>.

Лахарчано-Амбардахский угленосный район охватывает площадь в 2275 км<sup>2</sup>. В его пределах отмечаются многочисленные выходы углей, среди которых можно отметить такие, как Урдюк-Хаинское месторождение, расположенное по правому берегу р. Вилюя, в 13 км выше устья р. Лахарчаны. Здесь, на протяжении 500 м вдоль берегового склона, четко прослеживается сложный пласт угля мощностью 1,87 м. В приустьевом, нижнем и среднем участках р. Лахарчаны фиксируются пласты угля мощностью 0,80—0,90—1,10 м.

В нижнем течении р. Амбардах наблюдаются выходы двух пластов угля мощностью 0,80—0,45 м.

Третий, Чалбандинский, угленосный район выделяется в пределах распространения осадочных отложений вокруг Чалбандинского месторождения (названного так еще в 1931 г. В. Г. Дитмаром). Здесь, на правом берегу Вилюя, в 45 км выше устья р. Чиркуо, на 160 м вдоль берего-

обнажения протягивается пласт угля мощностью 2,40 м. Площадь определяется в 550 км<sup>2</sup>.

Четвертый, Э д ъ э к - Ч а ч а н с к и й, угленосный район охватывает восток р. Вилюя между его притоками — рр. Чиркуо и Чоной, и нижние участки левых притоков р. Вилюя — рр. Улахан-Эдьэк и Чачана. Здесь мы найдем только на выходы двух пластов угля мощностью в 1,60 и 1,90 м. В нижнем течении р. Улахан-Эдьэк, на пласт мощностью в 1,05 м по р. Чачану, на левом берегу Вилюя в районе о. Арыта (пласт мощностью 1,00 м), в 1 км ниже порога Даркылах, и др. Площадь района определяется в 2130 км<sup>2</sup>.  
Пятый, Ч о н о - Ч о х ч у о л ь с к и й, угленосный район занимает первое место по угленасыщенности на всей исследованной площади. И по глубине, и по р. Вилюй (от о. Мас-Ары до устья р. Дьюнкюкке) наблюдаются значительные углепроявления в виде выходящих на дневную поверхность пластов углей и сплошных высыпок угля, протягивающихся на многие сотни километров. В этом районе фиксируется от 3 до 5 пластов мощностью от 0,60 до 1,60 м. Площадь района определяется в 2900 км<sup>2</sup>.

Шестой, А х т а р а н д и н с к и й, угленосный район расположен на крайнем востоке Тунгусского бассейна, в зоне его затухания. В его границах вводятся все точки углепроявлений по р. Вилюю на отрезке от Дьюнкюкке до устья р. Ахтаранды и по самой Ахтаранде. Углепроявления наблюдаются по Вилюю в районе порога Кусаган, вблизи устья р. Дураано (два пласта) и на левом берегу р. Ахтаранды, в приустьевой части. Здесь, в 50-метровом береговом обнажении осадочных толщ, у самого ее основания, залегает пласт угля мощностью до 1,00 м, протягивающийся на протяжении 500 м вдоль берега. Размеры Ахтарандинского угленосного района определяются в 900 км<sup>2</sup>.

Седьмой, М а р к о к и н с к и й, угленосный район выделяется нами по материалам угольно-геологической поисковой партии Амаканской экспедиции Министерства геологии и охраны недр СССР (Е. С. Бартошинская), хотя формально он и не относится к бассейну верхнего течения Вилюя. Уголь, на обоих берегах р. Маркоки (правого притока р. Мархи, впадающей в Вилюй в районе пос. Нюрба), в 8 км выше устья р. Джелинды, пласт мощностью с невыдержанной мощностью (от нескольких сантиметров до 1,2 м) протягивается на 6 км вдоль берегов. Площадь Маркокинского района определяется в 180 км<sup>2</sup>. Близость этого района к Далдынскому алмазосносному району значительно повышает хозяйственное значение Маркокинских углей. По петрографическим признакам угли бассейна верхнего течения Вилюя в подавляющем количестве относятся к классу гумитов и подразделяются на ряд типов, из которых наиболее характерными и имеющими широкое распространение являются матовые угли (фюзеновые дюрены, смешанные минерализованные дюрены) и полуматовые (кларено-дюрены). Значительно меньшее распространение имеют полублестящие угли (кутикулярные дюрено-кларены, минерализованные дюрено-кларены). Блестящие угли (ксиленовый кларен и др.) встречаются в большинстве случаев в виде прослоев в полуматовых и матовых углях. В районе порога Манган-Уоран на Вилюе встречаются угли класса сапропелитов или переходные разновидности от гумитов к сапропелевым углям. За очень небольшими исключениями, угли в бассейне верхнего течения Вилюя относятся к группе переходных от бурых к каменным и собственным каменным (длиннопламенным) с незначительной сернистостью, малой зольностью и достаточно высокой теплотворной способностью.

Сибирское отделение Якутского филиала  
Академии наук СССР

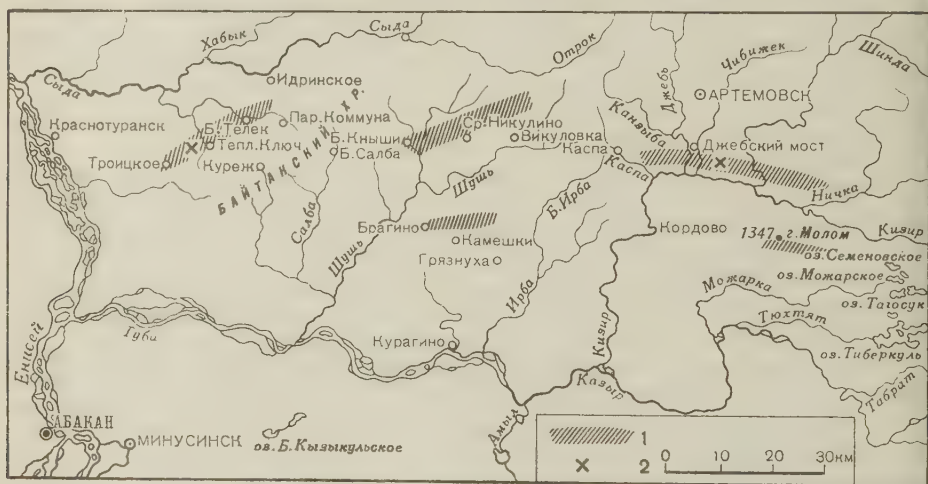
Поступило  
11 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Е. С. Рассказова. МОИП, 33 (5) (1958).

# О СРЕДНЕКЕМБРИЙСКИХ КРАСНОЦВЕТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮГО-ЗАПАДНОГО СКЛОНА ВОСТОЧНОГО САЯНА

До последнего времени считалось, что распространение красноцветных отложений в разрезах кембрия Восточного Саяна ограничено Манским прогибом и бассейном р. Балахтисон. Правда, выходы красноцветных пород среди карбонатных образований кембрия были известны с давних пор еще



на Турбино-Сыдинском междуречье, и до настоящего времени все исследователи ((<sup>1,2</sup> и др.) предполагают, что имеют в этом районе дело с девонскими красноцветными отложениями, залегающими в грабенах.

Более того, в согласно пластующихся отложениях, вмещающих крас-  
ноцветные породы, а также фациально замещающих последние, имеется фау-  
на трилобитов среднекембрийского возраста.

В западных районах Тубино-Сыдинского междуречья (р. Теплый Ключ с. Б. Телек) подстилающие породы объединяются в телекскую свиту (мои



скую — по Г. В. Полякову) преимущественно карбонатного состава, в остальных районах этого междуречья (сс. Б. Кныши, Брагино, В. и Н. Никулино) — в кнышинскую свиту, в строении которой помимо карбонатных пород участвуют разнообразные сланцы и эффузивно-туфогенные образования. В бассейне р. Кизир эти отложения представлены доломитизированными известняками чибижевской свиты. На этих существенно карбонатных свитах в большинстве случаев согласно и реже с незначительным перерывом залегает в западных районах юго-западного склона Восточного Саяна свита Теплого Ключа, а в восточных — безымянская свита, сложенные пестроцветно-красноцветными туфогенно-осадочными породами. Наиболее типичный разрез красноцветных отложений в составе кембрия (свита Теплого Ключа) устанавливается в бассейне р. Теплый Ключ, к северу от одноименной фермы. Здесь на известняках телекской свиты согласно, сохраняя северо-восточное простирание и моноклинальное крутое падение на северо-запад, залегают красновато- и лиловато-бурые породы, представленные чередованием разнотекстурных полимиктовых песчаников и опесчаников, порфиритов и их туфов, мелко и крупногалечных конгломератов. Красноцветные породы, достигающие в этом районе мощности 350 м, образуют нижнюю часть разреза свиты Теплого Ключа. Остальная часть разреза свиты состоит из известняково-сланцевых отложений.

Именно отсюда, к юго-западу от фермы Теплого Ключа, из пачки зеленовато-серых алевролитов, залегающих, по нашим данным, внутри разреза красноцветных пород, О. К. Полетаевой по сборам Г. В. Полякова<sup>(3)</sup>, впервые нашедшего в этой толще трилобитов, установлен представитель рода *Tristoecephalis*, характерный для раннего среднего кембрия.

Таким образом, по фауне трилобитов определяется среднекембрийский возраст не только красноцветных отложений, но и всей свиты. Свита Теплого Ключа Тубино-Сыдинского междуречья фациально изменчива, вследствие чего по направлению с юго-запада на северо-восток, от с. Троицкого району с. Б. Телек, в составе ее наблюдается увеличение роли красноцветных и туфогенных пород и соответственное уменьшение значения сероцветных.

В районе сс. Б. Кныши и дд. Н. и В. Никулино красноцветные отложения составляют центральную часть крупной синклинальной структуры, протянувшейся в северо-восточном направлении. Крылья синклинали сложены известняково-сланцевыми и эффузивными породами кнышинской свиты. Красноцветные породы наблюдаются в разрезах по левобережью р. Б. Кныши, с. Б. Кныши. Здесь на зеленовато-серых карбонатных сланцах кнышинской свиты согласно залегает пачка красноцветно-сероцветных пород, образованная переслаиванием сланцев вишнево-красного и зеленовато-серого цвета. Примерно такой же разрез красноцветных пород наблюдается и в районах дд. В. и Н. Никулино, с той только разницей, что в составе толщи заметную роль приобретают красноцветные песчаники, туфопесчаники и конгломераты. Мощность красноцветной толщи в этих районах достигает 100 м.

Красноцветные породы в районе с. Брагино также залегают в центральной части синклинальной складки, крылья которой сложены отложениями камешковской и кнышинской свит (д. Камешки, бассейн р. Шуши). Разрез представлен переслаиванием полимиктовых песчаников зеленовато-серого и красновато-бурого цвета. Песчаники преимущественно тонкозернистые, тонистые и массивные. Северо-восточнее с. Брагино, в окрестностях д. Вельдовки, песчаники по простиранию сменяются сланцами. Мощность красноцветного разреза в районе с. Брагино не превышает 150 м.

Таким образом, красноцветные породы в районах Тубино-Сыдинского междуречья залегают не в грабенах, а согласно пластуются с подстилающими и перекрывающими их известняково-сланцевыми породами кембрия, несомненно, являются кембрийскими, а не девонскими, как их считали до последнего времени.

Аналогичные по составу и стратиграфическому положению красноцветно-пестроцветные породы в разрезах кембрия наблюдаются и на востоке юго-западной части Восточного Саяна, в бассейне р. Кизир, где они прослежены в бассейне правых притоков р. Чибижека, в среднем течении р. Джеб на междуречье Каспы, Канзыбы, а также в истоках рр. Белой и Можарк.

В этих районах на известняках чибижекской свиты согласно залегают пестроцветные и красноцветные туфогенно-осадочные породы, объединяемые в безымянскую свиту. Безымянская свита занимает такое же стратиграфическое положение, что и свита Теплого Ключа, и в ее составе отмечаются буровато-лиловые туфогенно-осадочные породы, соответствующие красноцветным отложениям свиты Теплого Ключа. Наиболее типичный разрез красноцветно-пестроцветных отложений наблюдается в бассейне р. Чибижек, и ручью Каменная Безымянка, где они представлены чередованием буровато-лиловых и оливково-зеленых туфосланцев, туфогенно-кремнистых аргилитов, литокристаллокластических туфов и туфопесчаников. В линзах и вестняках, залегающих среди пестроцветных отложений нижней части разреза безымянской свиты по кл. Осиповому, А. Д. Шелковниковым собраны фауна трилобитов, среди которой А. Г. Сивов указал *Chondragraulis minusinensis* Lerm, *Olenoides* ex. gr. *convexus* Lerm, *Olenoides* cf. *hibridus* Resse, *Kooteniella Slatkowskii* Smidt, *Erbia* ex. gr. *Sibirica* Lerm и другие формы, определяющие возраст отложений в пределах верхи нижнего — низы среднего кембрия. Безымянская свита и особенно пестроцветно-красноцветная часть ее разреза фациально изменчива, вследствие чего в юго-восточном направлении увеличивается количество красноцветных пород. В разрезе этой свиты, развитой южнее г. Молом, в истоках рр. Белой и Можарк преобладают лиловато-бурые косослоистые песчаники и туфопесчаники, туфосланцы, литокристаллокластические туфы средних эффузивов и лавы базальтита.

Изложенные выше сведения о кембрийских красноцветных отложениях Тубино-Сыдинского междуречья и бассейна р. Кизир показывают, что на всей территории юго-западного склона Восточного Саяна они занимают одинаковое стратиграфическое положение и приурочиваются к низам среднего кембрия. Резкая фациальная изменчивость и непостоянство литологического состава красноцветных пород дают основание предполагать, что накопление их, по всей вероятности, происходило в лагунных условиях, характеризующихся неустойчивым режимом седиментации.

Институт геологии и геофизики  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР

Поступило  
27 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Т. Ф. Васютинская, Изв. ГУГФ, в. 4 (1947). <sup>2</sup> А. Г. Вологдин, Тубино-Сисимский р-н (Минусинско-Хакасский край), Отчет о геологических исследованиях 1924—1928 гг. Тр. ВГРО, НКТП СССР, в. 198, 1923. <sup>3</sup> Г. В. Поляков, Изв. Томск. политехн. инст., сер. геол., 90 (1957).

М. М. ВЕСЕЛОВСКАЯ

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВТОРИЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ В ВЕРХНЕПРОТЕЗОЙСКИХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 III 1959)

Явления калиевого, натрового, а также магнезиального, железистого иликатного метасоматозов широко распространены в докембрийских, в частности в нижнеархейских, породах и детально изучены многими авторами (<sup>3, 6, 9</sup>) и др.).

Процессы метасоматоза являются значительно более поздними, чем время образования самой породы, и наложенными на первично образованные породы.

Особенно широкое развитие в нижнеархейских породах имеет калиевый метасоматоз (микроклинизация) и реже — натровый, о которых и говорится в этой работе. При изучении материалов опорных скважин по Русской форме процесс микроклинизации отмечен А. И. Педашенко и автором работы (<sup>4</sup>) в породах скважин в Котельниче, Токмове, Алатырской, Порецкой, Кикинской, Лысковской, Прудовской, Ульяновской, Юловской № 5, Ряжской и других скважинах; натровый метасоматоз — в породах скважин в Горьком, Ряжске, Порецкой, Котельниче, Юлово-Ишиме

А. П. Флоренским, Т. А. Лапинской и В. С. Князевым также детально описаны явления калиевого метасоматоза по материалам буровых скважин в Южно-Уральском регионе (<sup>7</sup>). На составленной ими геологической карте отмечены участки наибольшего развития микроклинизации. Нами в Волгоградском регионе микроклинизация изучалась в породах Северокамской скважины № 12. По данным упомянутых выше авторов, микроклинизация в гнейсах образований выражается в появлении в породе полос розового цвета мощностью от нескольких сантиметров до нескольких миллиметров из-за пропитывания породы (рис. 1 а). В шлифах видны крупные, резкие, различающиеся по величине от других, зерна микроклина, внутри которых обнаруживаются реликты зерен плагиоклаза или листочки биотита первоназначенной, немикроклинизированной породы. Часто вторичный микроклин неправильной формы облекает другие зерна, заполняет пазухи и мельчайшие промежутки между ними (рис. 1 б).

В наиболее чистом виде\* калиевый метасоматоз наблюдался в гранито-диоритах Алатырской скважины. Меньшее распространение, чем калиевый, имеет натровый метасоматоз, который выражается в появлении жил мощностью в несколько сантиметров, сложенных в значительной степени плагиоклазом — олигоклазом (Горький, скважина № 1), а также тонких прослоек стеклянноподобного альбита, в появлении светлых альбитизированных зон в зернах плагиоклаза в гранито-гнейсах (Ряжск, скважина

Ряжск). Явления калиевого и натрового метасоматоза в породах кристаллического фундамента.

Согласно Мармо (<sup>9</sup>), микроклинизация обычно сопровождается выделением мусковита, эпидота и кальцита, чего почти нет в Алатырской скважине, где изредка встречается мусковит.



В настоящей работе изучено влияние калиевого и натриевого метасоматизма на древние толщи осадочного чехла Русской платформы. При изучении древних толщ так называемой бавлинской свиты Волго-Уральского региона было обнаружено широко распространенное в них явление фельдшпизации. Появление вторичных полевых шпатов имеет массовый характер. Они занимают от  $\frac{1}{3}$  до  $\frac{1}{2}$  всех зерен породы. Известно, что слабо дислоцированные ниже-бавлинские (верхнепротерозойские или рифейские) образования Волго-Уральской области залегают на породах кристаллического фундамента и несогласно покрыты лежащими горизонтально верхнебавлинскими (нижний кембрий) <sup>(1)</sup> отложениями. Нижнебавлинские образования, в свою очередь, расчленяются по З. П. Ивановой и др. <sup>(1)</sup> и К. Р. Тимазину на калтасинскую, серафимовскую и леонидовскую свиты, общая мощность которых достигает более 800 м, а глубина залегания колеблется от 2000 до 3000 м.

Все эти породы слабо метаморфизованы, в большинстве случаев — метасланцы (кварцитовидные), глинистые породы (очень плотные) и близкие к ним сланцы аргиллиты. Среди них встречаются дайки габбро-диабазов.

В породах калтасинской и серафимовской свит обнаружено значительное количество новообразованных полевых шпатов. Приводим здесь краткие описания типов песчаных и алевритовых пород этих свит.

**Калтасинская свита.** 1. Кварцитовидные мелкозернистые песчаники состоят из кварца и на  $\frac{1}{3}$  или  $\frac{1}{2}$  из новообразованных полевых шпатов, большей частью в виде ромбов и прямоугольников. Эти зерна светлые прозрачные или реже слабо пелитизированные (рис. 2 а). В связи с дисперсионным эффектом в простом свете они кажутся розовыми по сравнению с голубоватым рядом с ними кварцем. Среди полевых шпатов наиболее часто встречается микроклин, иногда с ясно выраженной решетчатой структурой, и реже альбит. Цемент (20%) большей частью кварцевый, чаще — после регенерации. Иногда полевые шпаты играют роль цемента и как бы окружают зерна кварца, или же, наоборот, наблюдается разрастание кварца, и он окружает зерна полевых шпатов. В цементе обнаружено небольшое количество доломита (5—7%) и листочки хлорита. Рудный минерал представлен гематитом (1—3%). Породы иногда слабо окрашены гидроокислами железа (Бураново, скважина № 3, шлиф № 195; Орьбаш, скважина № 57, шлифы №№ 418 и 418а).

2. Песчаники мелкозернистые с доломитовым цементом. Песчаные алевритовые зерна состоят из кварца и на  $\frac{1}{3}$  из полевых шпатов микроклина и альбита, имеющих правильную прямоугольную форму (рис. 2 б). Цемент доломитовый, базальный, местами кварцевый, после регенерации. Встречаются листочки биотита (аморфизованного), зеленовато-голубой хлорит, гидроокислы железа. (Орьбаш, скважина № 17, шлиф № 565; Бураново, скважина № 3, шлифы №№ 211 и 215).

3. Кварцитовидные алевриты, алевритовые зерна, на  $\frac{1}{2}$  состоят из кварца и полевых шпатов, имеющих прямоугольную форму. В скрещенном свете можно видеть осветленные внешние зоны полевых шпатов (рис. 2 в) вокруг более темных внутренних; цемент — кварцевый, после регенерации. Встречаются округлые образования из карбоната (7%). Обнаружен гематит в виде неправильных зерен (3%) и мелких зерен, приуроченных к кварцу (Орьбаш, скважина № 18, шлифы №№ 460 и 460а).

**Серафимовская свита.** 1. Песчаники мелкозернистые с глинистым и хлоритовым цементом. Песчаные зерна угловатые и полукатаные, состоят из кварца и отчасти из полевых шпатов (около  $\frac{1}{3}$  по количеству зерен). Встречаются измененные зерна, а также новообразованные полевые шпаты, микроклин и альбит ромбовидной и прямоугольной формы. Цемент поровый (25%). Встречаются мелкие (0,01 мм) зерна гематита и лейкоксена (1—3%) (Серафимовка, скважина № 65, шлиф № 76; Жумово, скважина № 4, шлиф № 39; Чернушка, скважина № 4, шлифы №№ 2643, 2644 и др.).

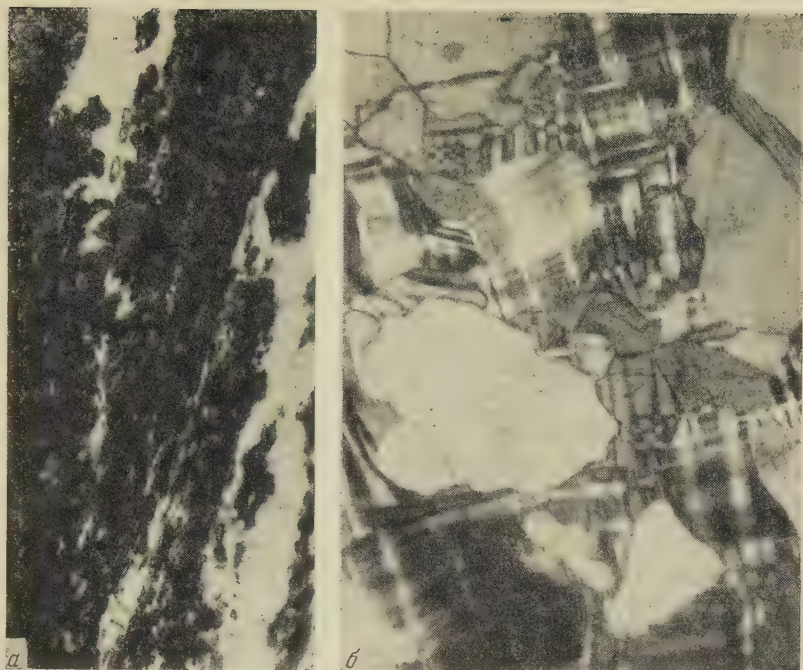


Рис. 1. Проявление калиевого метасоматоза в архейских породах. *а* — макроскопически микроклинизированный биотит-амфиболовый гнейс. Порецкая скважина № 1, глубина 1451—1455 м. Нат. вел. Фото А. И. Педашенко. *б* — микроклинизированный гранито-гнейс (под микроскопом). Алатырь, скважина № 1, глубина 1360,9—1362,5 м. 60×, николи скрещ.

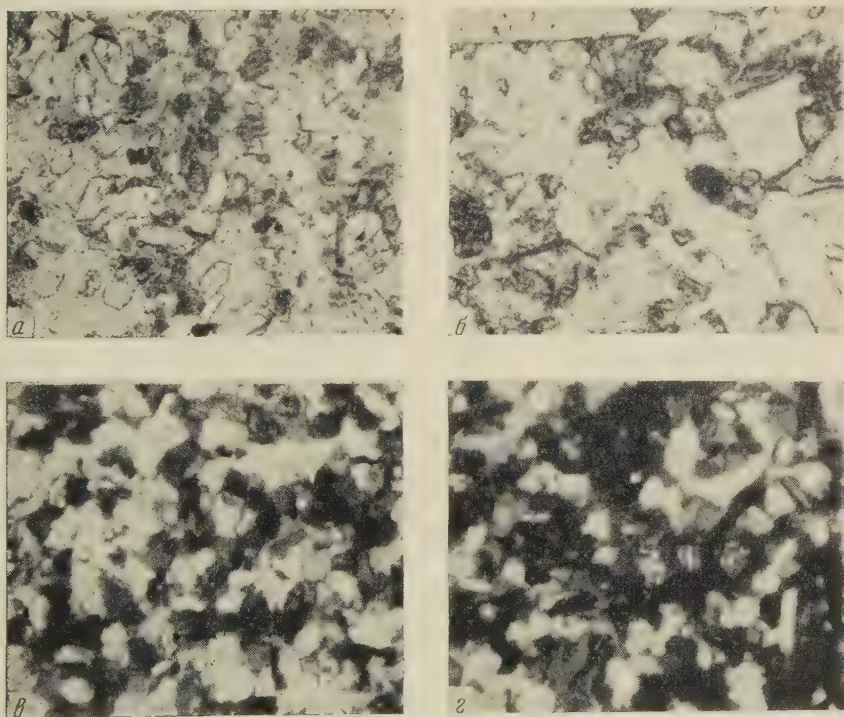


Рис. 2. Проявление калиевого и натрового метасоматозов в породах верхнего протерозоя. *а* — новообразованные полевые шпаты в песчанике. Бураново, скважина № 3, глубина 2144,4—2144,2 м. Калтасинская свита. 65×, простой свет. *б* — новообразованные полевые шпаты в песчанике. Орьеш, скважина № 17, глубина 2159—2165 м. Калтасинская свита. 60×, простой свет. *в* — новообразованные полевые шпаты в алевролите. Орьеш, скважина № 18, глубина 2247—2250 м. Калтасинская свита. 65×, николи скрещ. *г* — новообразованные полевые шпаты в алевролите. Надеждино, скважина № 27, глубина 2461—2464 м. Серафимовская свита. 65×, николи скрещ.





2. Кварцитовидные алевролиты состоят из кварца, измененных и свежих новообразованных (около  $\frac{1}{3}$  всего количества зерен) полевых шпатов. Новообразованные полевые шпаты (микроклин и альбит) розовые, в простомате облекают зерна кварца, которые кажутся голубоватыми (рис. 2 г). Форма зерен прямоугольная, иногда ромбовидная (рис. 2 г). Цемент (25%) генерации и соприкосновения — кварцевый, полевошпатовый и отчасти пезистый. Встречаются линзы аргиллита, не кончающиеся в шлифе. Междузернами обнаружены редкие листочки хлорита бледнозеленого цвета и мковита.

Возраст кварцитовидных песчаников и алевролитов нижнебавлинских отложений (калтасинская и серафимовская свиты) верхнепротерозойский — архейский. Абсолютный возраст их по аналогии с сердобской свитой и инской свитой Урала, с которыми параллелизуются эти породы, колеблется в пределах 685—868 млн. лет (\*).

После образования нижнебавлинских пород в конце верхнего протерозоя существовал континентальный перерыв, во время которого нижнебавлинские отложения были дислоцированы. В это же время, по-видимому, произошли разломы фундамента и внедрение габбро-диабазов в нижнебавлинские породы. Возможно, что к этому времени приурочены связанные также с разломами фундамента явления калиевого и натрового метасоматоза, охватившие не только архейские, но и верхнепротерозойские — нижнебавлинские образования. О проявлении калиевого метасоматоза в архее говорилось выше; проявление калиевого и натрового метасоматозов в верхнепротерозойских породах выразилось в фельдшпатизации этих пород — появлении многочисленных зерен новообразованных полевых шпатов, появлении цемента из полевых шпатов, в залечивании неправильных зерен полевых шпатов. Фактом, подтверждающим сделанные на основании геологического изучения выводы об общности процессов калиевого и натрового метасоматозов в архее и верхнем протерозое, явились данные определения абсолютного возраста\* в Ульяновской опорной скважине. Абсолютный возраст микроклина в докембрийских микроклинизированных гранитоидных породах 700—800 млн. лет. Таким образом, вторичные явления калиевого и натрового метасоматозов происходили после образования верхнего протерозоя и приурочены ко времени байкальской складчатости. Разломы фундамента, происшедшие в это время, послужили путями для восхождения богатых калием и натрием растворов (?). В особенности калиевый метасоматоз проявился в широком масштабе в нижнем архее и затронул лежащие выше нижнебавлинские — верхнепротерозойские породы.

Кроме других «способов образования» аутигенных полевых шпатов, процессы метасоматоза являются, по-видимому, одним из факторов, с которыми связана фельдшпатизация древних толщ.

Приношу глубокую благодарность руководителю темы по додевонским отложениям З. П. Ивановой.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило  
24.III.1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> З. П. Иванова, М. М. Веселовская, А. А. Клевцова и др., Геол. Прил., прилож. № 7, 42 (1958). <sup>2</sup> Г. А. Казаков, Н. Н. Полевая, Гесхимия, 4, 296 (1958). <sup>3</sup> Д. С. Коржинский, Сборн. Основные проблемы в учении о метасоматогенных рудных месторождениях, Изд. АН СССР, 1955. <sup>4</sup> А. И. Педашенко, М. Веселовская, Сборн. к 40-летию Вел. Окт. соц. рев. Тр. ВНИГНИ, 58, стр. 8. <sup>5</sup> Л. В. Пустовалов, Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 5 (1956). <sup>6</sup> Н. П. Семенов, Тр. Лаб. геол. докембрия АН СССР, в. 2 (1953). <sup>7</sup> В. П. Флоренский, Т. А. Лапинская, ДАН, 89, № 4 (1953). <sup>8</sup> Н. С. Шатский, в. АН СССР, сер. геол., № 5 (1952). <sup>9</sup> W. M a r m o, Schweiz. mineral. u. petrogr. Mitt., 35, N. 1 (1955). <sup>10</sup> R. Perrin, C. R., 238, № 1—7, 1717 (1954). <sup>11</sup> R. Perrin, C. R., 239, № 21, 1393 (1954).

\* Устное сообщение А. И. Тугаринова на совещании по обсуждению тома «Поздний докембрий» для Международного конгресса.

М. Н. ГРАММ

## О КРАСНОЦВЕТНЫХ ОЛИГОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ КЫЗЫЛКУМОВ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 19 III 1959)

В пределах Кызылкумов довольно широко распространены красноцветные олигоценовые отложения. В Центральных Кызылкумах эти отложения (внизу — морские, а выше преимущественно континентальные) часто обнажаются на поверхности и наиболее доступны для изучения. В районе Каракуля (западнее г. Бухары) их нижняя часть, представленная осадками морского происхождения, вскрывается скважинами. В Восточных Кызылкумах они представлены континентальной толщей, скрытой под покровом более молодых осадков. В литературе эти отложения освещены весьма слабо.

Первые сведения об этих осадках в Центральных Кызылкумах имеются в работе И. П. Герасимова и П. К. Чихачева<sup>(2)</sup>. В дальнейшем С. А. Кушнар<sup>3</sup> разделил их на красноцветную свиту ( $Pg_3$ , сопоставляется с частью ханабадского и сумсарским ярусом Ферганы) и на буро-красные глины ( $Pg_3 + Ng$ , сопоставляются с кирпично-красной свитой Ферганы)<sup>(1, 3)</sup>. Целые высказывания о возрасте нижней части этих осадков имеются у Н. Е. Минаковой<sup>(4, 5)</sup>.

Работы последних лет, и в особенности бурение, производившиеся Уфимским гидрогеологическим трестом, позволяют уточнить данные о строении этих отложений и их микропалеонтологическую характеристику.

В Центральных Кызылкумах по характеру пород и в соответствии с распределением органических остатков красноцветные отложения могут быть подразделены на свиты сарбатырскую (в общем соответствует красноцветной свите С. А. Кушнар<sup>3</sup>) и агытминскую (соответствует в общем бурым красным глинам С. А. Кушнар<sup>3</sup>).

**Сарбатырская свита.** В строении свиты принимают участие глины, пески (иногда слабо уплотненные) и ракушечники. За редкими исключениями, она совершенно отчетливо делится на две части. Нижняя часть сложена в основном глинами и выделяется своей темно-красной окраской, хотя окрашенные в красный цвет прослои глин не являются преобладающими; встречаются также прослои лиловато-красные, лиловато-серые, желтые, серые. Местами наблюдается обилие железа и марганца в виде пятен, стяжений и прослоечек. В лиловато-красных прослоях видны тонкие прослоечки и участки желтого алеврита. Обычно в глинах содержатся отпечатки и ядра пелеципод, реже гастропод; иногда встречаются остатки крабов. Мощность этой части свиты в различных разрезах и в скважинах меняется от 10,4 м (близ селения Карак-Ата) до 47 м (в скважине, пробуренной в юго-восточной части Минбулакской котловины).

Верхняя часть свиты сложена преимущественно серыми мелкозернистыми песками с подчиненными прослоями лиловатых глин внизу и с прослоями песчанистых ракушечников, располагающихся у кровли песков или в их средней части и переполненных отпечатками и ядрами пелеципод и реже гастропод. В разрезах близ колодца Сарбатыр (северный склон гор Ауминза-Тау) и в 10 км к югу от селения Карак-Ата (восточный борт Каракатин

ой котловины) в этой части свиты наблюдаются пласты (мощностью до 1 м) красновато-бурых алевроитовых глин, ничем не отличающихся от глин вышележащей агытминской свиты. Мощность этой части свиты достигает в некоторых разрезах 30 м.

Наибольшая известная мощность свиты 64 м.

Обычно сарбатырская свита согласно залегает на зеленых глинах эоценового возраста. У сел. Баш-Агытма (Агытминская котловина) в основании свиты имеется метровый пласт зеленовато-серой песчанистой глины с частыми включениями гравия и мелкой гальки пород палеозоя.

Наиболее северо-западным пунктом, где известны осадки сарбатырской свиты, является юго-восточная часть Минбулакской котловины. Здесь свита обнажается в северном борту котловины, а также вскрыта рядом скважин. В скважинах, в верхней части зеленых глин, с *Turritella*, подстилающих сарбатырскую свиту, встречены многочисленные остракоды, характерные для палеогена Ферганы: *Cythereis vialovi* Mandelst., *C. pachyodonta* Mandelst., *C. rischtanensis* Mandelst. и др. Присутствие *C. rischtanensis* дает основание предположить, что верхняя часть зеленых глин соответствует ханабадским слоям Ферганы.

В осадках свиты наблюдается довольно большое количество остатков моллюсков, главным образом пелеципод и реже гастропод. В некоторых разрезах в нижней части свиты встречаются отпечатки *Cardium* солоноватого облика. Местами присутствуют ежи и баланусы. Вся эта фауна нуждается в углубленном изучении. Следует подчеркнуть при этом отсутствие родства с фауной моллюсков палеогена Ферганы.

В довольно большом количестве, преимущественно в нижней части свиты, встречаются фораминиферы и остракоды. Среди фораминифер, обнаруженных в наших материалах, Н. Е. Минаковой определен ряд форм (*Nonion krimholzi* Balachm., *N. usbekistanensis* Bykova, *Nauphofragmoides* aff. *triferoexcavata* Sub., *Cibicides macrurus* Bykova, *Caucasina schischkinskyae* n. sp. и др.), часть которых свойственна низам майкопской свиты Северного Кавказа, иные же характерны для ханабадских и сумсарских слоев Ферганы.

Из остракод присутствуют *Cuneocythere praesulcata* Lkls., *Cythereis* aff. *grisei* Münster., *C. aff. incallida* Mandelst. in litt., *Pterygocythereis impolita* Mandelst. in litt., *P. cornuta* Roemer, *P. ilyini* sp. n., *Cytheridea* aff. *prebata* Mandelst. in litt., *C. crenata* sp. n., *Lexocencha* aff. *carinata* Lkls., *L. ascripa* Mandelst. in litt., *Cythere* (?) *aspera* sp. n., *C. (?) turgida* sp. n., *Bythocythere* *flacca* sp. n., *Cytherideis* aff. *denticulata* Lkls., *Cytheretta*, *Cytherepteria*, *Trithoe*, *Pentocypris*, *Paracypris* и др.; большую часть, однако, составляют совершенно новые виды. В целом остракоды образуют весьма характерный комплекс, в котором присутствуют формы, близкие к остракодам олигоцена низовьев р. Аму-Дарьи, Мангышлака, отчасти Западной Сибири, низов майкопской свиты Северного Кавказа. Важно отметить ничтожную роль ферганских элементов.

Интересно наличие среди остракод пресноводных элементов (*Limnocythere*, *Ilyocypris*, *Darwinula*), встречающихся (правда, в незначительном количестве) иногда от самых низов свиты, что свидетельствует об известной пресненности бассейна. В Минбулакской котловине, в верхней части свиты, встречаются пресноводные остракоды, характерные для агытминской свиты.

Двухчленное строение свиты наблюдается, однако, не повсеместно. На крутых склонах 'гор Тамды-Тау' (разрез Джар-Ой, 16 км южнее Тамды; разрез в 5 км южнее стойбища Кыныр) уже нет возможности выделять нижнюю и верхнюю части; породы отличаются известной грубостью, а в составе фауны наблюдается резкое обеднение. Мощность сокращается до 6 м: к той же границе с вышележащей агытминской свитой часто весьма неясная.

**А г ы т м и н с к а я с в и т а.** Во многих разрезах осадки сарбатырской свиты сверху сменяются более тусклыми красноцветными породами агытминской свиты. Наиболее типичными являются разрезы Агытминской кот-



ловины и близ колодца Сарбатыр, где свита представлена довольно мощной (соответственно 150 и 75 м) и однообразной толщей глин, алевроитовых глин и алевролитов, окрашенных в красновато-бурый, кирпично-красный, бурый и даже светло-бурый цвета. Породы нередко загипсованы и обладают неясно выраженной слоистостью. Наблюдаются участки, покрытые налетами марганца.

Наиболее северо-западным пунктом, где известны осадки агытминской свиты, является юго-восточная часть Минбулакской котловины.

Осадки свиты большей частью бедны органическими остатками. Вместе с тем за последние годы нам удалось выявить своеобразный комплекс пресноводных остракод (*Limnocythere kuschnari* Gr. in litt., *Eucypris* (?) *agge* *ratus* Gr. in litt., *E.* (?) *medius* Gr. in litt., *E.* (?) *excistus* Gr. in litt., *E.* (?) *validus* Gr. in litt. и др.), имеющих значение важных руководящих форм. Среди них преобладают крупные толстостенные формы. Часть этих видов встречается в верхней части нижележащей, сарбатырской, свиты. Особо следует отметить присутствие в самой нижней части агытминской свиты (ниже 20 м от ее подошвы) остракод морского или солоноватоводного облика (*Cytheridea crenata* sp. n., *Cytherepteren*, *Cytherideis*), которые встречаются также в верхней части сарбатырской свиты.

Верхняя граница свиты неизвестна, так как она повсеместно срезана верхнеплиоценовыми и антропогеновыми отложениями. Нижнюю границу приходится проводить с известной условностью. В разрезах Агытминской и Карагатинской котловин и близ колодца Сарбатыр она проводится нами по кровле песков с прослоями ракушечников, выше которых проявляются характерные красноцветные глины и алевролиты. Вместе с тем наблюдаются следующие факты: 1) глины «агытминского» облика встречаются внутри сарбатырской свиты; 2) в разрезе к югу от Кыныр обе свиты мало отличимы; 3) состав остракод в верхней части сарбатырской и в низах агытминской свиты в некоторых разрезах почти один и тот же.

Все эти факты показывают, что между обеими свитами нет перерыва, а, напротив, существует постепенный переход.

За пределами Центральных Кызылкумов эти осадки известны по данным бурения.

Сарбатырская свита вскрыта несколькими скважинами западнее и южнее районного центра Каракуль. Здесь свита сохраняет то же строение и мощность ее не менее 60 м. Кроме обычного комплекса, в одной из скважин встречены остракоды *Disorontocypris* aff. *abnormis* Mandelst. in litt. Агытминская свита здесь, по-видимому, большей частью размыта. В районах к югу от г. Бухара олигоценовые отложения уничтожены размывом, и непосредственно на различных горизонтах эоцена залегают породы неогена.

В Восточных Кызылкумах олигоценовые отложения наиболее полностью вскрыты скважиной в Байраккуме (левобережье р. Сыр-Дарья; 67 км юго-восточнее ст. Арысь). Здесь, под 143-метровым покровом неогена и антропогена, вскрыта агытминско-сарбатырская толща однообразных кирпично-красных, красновато-бурых глин мощностью 315 м, в которых от самого основания встречаются характерные агытминские пресноводные остракоды. В 30 м от подошвы встречены также многочисленные *Cytheridea crenata*. Нужно полагать, что нижние 30 м представляют собой континентальную фацию сарбатырской свиты.

Возраст обеих свит еще нуждается в уточнении. Мнение об олигоценовом возрасте нижней свиты было высказано еще С. А. Кушнарём. В 1948 г. Н. Е. Минакова на основании изучения фораминифер указала на возможность сопоставления малиновых и красных глин (т. е. нижней части сарбатырской свиты) с низами майкопской свиты Северного Кавказа. Изучение остракод доставило новые дополнительные факты в пользу этого предположения. Таким образом, олигоценовый возраст свиты не может вызывать сомнений. Вместе с тем, пока остается открытым и спорным вопрос о том, каково положение сарбатырской свиты внутри олигоцена. Сравнение с Мангы-

наком и Северным Кавказом позволяет с достаточной уверенностью принять, что свита находится в пределах олигоцена. Аналогом свиты на востоке являются сумсарские слои Ферганы и Таджикской депрессии.

Для определения возраста агытминской свиты надежных критериев пока не имеется. Исходя из того, что она связана постепенными переходами с сарбатырской свитой и что в сопредельных частях обеих свит встречаются сходные комплексы остракод, мы считаем возможным принять, конечно, очевидно, что агытминская свита охватывает верхнюю часть олигоцена. По своему стратиграфическому положению она более или менее близка к кир-кизно-красной свите Южной Ферганы.

Весьма возможно, что отложению сарбатырской свиты предшествовал перерыв в осадконакоплении, на что указывают смена зеленых глин эоцена разноцветными породами, включения гальки и гравия и резкая смена фауны.

Во время отложений нижней глинистой части свиты Кызылкумы представляли обширное мелководное пространство, доходившее до юго-западных отрогов Гиссара и, возможно, захватывавшее восточные Каракумы \*. Связь с Ферганским и Южно-Таджикским заливами, где в это время накапливались сумсарские слои, была затруднена, а часто и вовсе отсутствовала; это указывает резкое различие состава остракод и моллюсков сарбатырской свиты сумсарских слоев. На западе мелководье сообщалось с областью открытого моря. На площади Восточных Кызылкумов располагалась прибрежная равнина и с начала сарбатырского времени накапливались континентальные осадки.

В дальнейшем мелководный морской режим местами сменился равнинным.

С началом отложения агытминской свиты установился континентальный режим с сухим и жарким климатом. Осадконакопление происходило на пологой, слабо расчлененной равнине и сначала в какой-то мере было связано с морем, продолжавшим еще существовать на западе. Вскоре эта связь с морем прекратилась, и дальнейшее осадконакопление было, по-видимому, связано с деятельностью рек, обладавших весьма слабым течением и нередко пересыхавших.

Институт геологии  
Академии наук УзССР

Поступило  
18 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. С. Аделунг, С. А. Кушнарь и П. К. Чихачев, Геология Узбекской Р., 2, М.—Л., 1937, стр. 99. <sup>2</sup> И. П. Герасимов, П. К. Чихачев. Тр. Всесоюз. инст. геол.-разв. упр. ВСНХ, 82 (1931). <sup>3</sup> С. А. Кушнарь, Учен. зап. геогр. фак. Узк. обл. пед. инст., 3, в. 1, 173 (1940). <sup>4</sup> Н. Е. Минакова, Изв. АН УзССР, № 2, (1948). <sup>5</sup> Н. Е. Минакова, Докл. АН УзССР, № 12 (1954).

\* Сарбатырские остракоды *Cythereis aff. jurinei*, *Cytheridea aff. orebata* обнаружены недавно в нижней части карагауданской свиты в Центральном Копет-Даре.

В. И. ДРОНОВ, С. С. КАРАПЕТОВ и Э. Я. ЛЕВЕН

## О ВОЗРАСТЕ УГЛЕЙ НА ВОСТОЧНОМ ПАМИРЕ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 16 III 1959)

Единственное на Памире угольное месторождение — Куртекинское — впервые было описано П. Д. Виноградовым и Н. Н. Ошурковым<sup>(2)</sup>. Возраст углей этими исследователями определялся как пермо-триассый, скорее пермский. Основанием к этому послужили определения пыльцы и споры.

В последние два года в результате работ авторов в районе месторождения было установлено, что угли приурочены к верхне-юрскому комплексу отложений, залегающему трансгрессивно и с угловыми несогласиями на размытой поверхности перми и триаса. Последние представлены морскими фациями, что исключает возможность нахождения в них угленосных отложений.

Сводный разрез доугленосных осадочных толщ месторождения Куртеки представляется в следующем виде.

1. В основании разреза залегают черные глинистые сланцы и алевролиты в верхней части с прослоями детритусовых известняков. . . . . Видимая мощность 300—400 м.

Известняки содержат большое количество брахиопод артинского возраста. Т. В. Машковой отсюда определены *Chonetes latesinnatus* Schellwien, *Buxtonia* aff. *porrecta* (Kutorga), *Cauerinella caueriniformis* (Tschernyschew), *Linoproductus aagardi* (Toula), *L. ufensis* Fredericks, *Dictyoclostus* aff. *uralicus* (Tschernyschew), *Leiorhynchys ripheicus* Stepanow, *Neospirifer* aff. *nitimensis* (Diener), *Spirifirella gjilensis* Stepanow, *Neophricothyris* sp., *Spiriferina cristata* Schlotheim, *Athyris royssi* Waagen (nov. Leveille), *Dielasma elongatum* Schlotheim.

2. Сланцы перекрываются слоистыми детритусовыми известняками, содержащими микрофауну миселлинового горизонта, соответствующую верхам нижней перми\*. Э. Я. Левеню отсюда определены *Neofusulinella* sp., *Jangchienia* sp., *Pseudofusulina* ex. gr. *watanabei* Lee, *Misellina ovalis* Deprat, *Armenina* sp., *Cancellina* sp., *Pseudodoliolina* sp. . . . . Мощность 6 м.

3. Выше согласно залегают аналогичные детритусовые известняки. По комплексу микрофауны они могут быть отнесены уже к горизонту с неосвагеринами, суматринами и вербеекинами верхней перми. Отсюда определены следующие формы: *Climacammina* sp., *Tetrataxis* sp., *Jangchienia* sp., *Pseudofusulina* sp., *Chusenella* sp., *Parafusulina* sp., *Misellina* cf. *ovalis* Deprat, *Armenina* sp., *Neoschwagerina* cf. *colaniae* Ozawa. . . . . Мощность 4 м.

4. Детритусовые известняки согласно сменяются пачкой кремнистых сланцев с частыми прослоями кремнистых известняков. . . . . Мощность 4 м.

5. Выше следуют светлые массивные известняки. . . . . Мощность 40 м.

Верхние горизонты известняков содержат богатый комплекс мелких фораминифер и фузулинид с развернутой раковиной. Отсюда определены

\* В основу при расчленении перми Юго-Восточного Памира принимается схема, предложенная Ф. Р. Бенш<sup>(1)</sup> и Э. Я. Левеню<sup>(4)</sup> на Совещании по унификации стратиграфических схем Средней Азии, состоявшемся в Ташкенте в декабре 1958 г.



*obivalvulina* sp., *Monogenerina* sp., *Tetrataxis* sp., *Climecammina* *valvuloides* Lange, *Cribrogenerina* *obesa* Lange. C. cf. *macillenta* Lange, *Pachyaloia* *lanceolata* K. M. Maclay, *Geinitzina* *inflata* K. M. Maclay, *Nankinella* *orientalis* K. M. Maclay, *Codonofusiella* aff. *extensa* Skinner et Wilde.

Перечисленный комплекс фораминифер на Юго-Восточном Памире характеризует самые верхи пермского разреза.

6. На массивных известняках верхней перми согласно залегают черные плитчатые известняки . . . . . Мощность 30—40 м.

В соседних с месторождением районах в аналогичных отложениях,

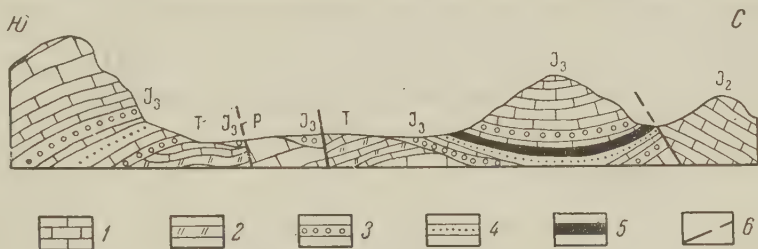


Рис. 1. Разрез угольного месторождения Куртеке. 1— известняки, 2 — кремнистые сланцы, 3 — конгломераты, 4 — песчаники, 5 — угли, 6 — линии разрывов

залегающих на перми, обнаруживается фауна нижнего и среднего триаса). Выше плитчатых известняков в Истыкской подзоне Юго-Восточного Памира, куда относится и район месторождения Куртеке, залегает мощная толща «акташских» рифовых известняков, по возрасту соответствующая ладинскому и карнийскому ярусам, и норийско-рэтские песчаники и сланцы. Непосредственно в районе месторождения присутствует лишь нижняя часть акташских известняков (40—50 м) с *Halobia* sp. ладинского облика. Стальная часть известняков и толща песчаников и сланцев уничтожена предверхнеюрским размытием.

Пермо-триасовые отложения обнажаются в ядре пологой брахиоантиклинальной складки, осложненной с севера надвигом среднеюрских известняков и мергелей. Крылья складки сложены известняками верхней юры, угловыми несогласиями и с базальными красноцветными конгломератами, в основании залегающими на размытой поверхности перми и триаса (рис. 1). Именно к красноцветной базальной толще и приурочены имеющиеся выходы мергелей. Здесь описан следующий разрез (снизу вверх):

- а. Конгломераты с галькой известняков и кремнистых сланцев. . . . . Мощность от 0 до 2 м.
- б. Серые грубослоистые известняки, нередко комковатые, конгломератовидные или псевдооолитовые. . . . . Мощность 1—12 м.
- в. Бурые и красные песчаники . . . . . Мощность 2—6 м.
- г. Угли, углистые сланцы и известняки. По простиранию угли быстро наклоняются . . . . . Максимальная мощность 10—13 м.
- д. Темные слоистые углистые известняки . . . . . Мощность 8—10 м.
- е. Серые и красные конгломераты, сменяющиеся сверху крупнозернистыми красноцветными песчаниками . . . . . Общая мощность 10—15 м.
- ж. Темные слоистые известняки с редкой фауной пелеципод и келловейских аммонитов. Выше они согласно перекрываются мощной толщей массивных верхнеюрских известняков, которыми сложены большие площади в пределах Юго-Восточного Памира.

Приведенный разрез и наблюдаемые геологические соотношения между развитыми в районе месторождения отложениями не оставляют сомнения в приуроченности углей к верхнеюрской толще. Полное подтверждение это находит в повторных определениях спорово-пыльцевого комплекса из

образцов Куртекинской разведочной партии (К. М. Уманский и др.). Состав спор и пыльцы следующий:

| Пыльца        |       | Споры       |      |
|---------------|-------|-------------|------|
| Pagiophyllum  | 59,5% | Selaginella | 2,5% |
| Brachyphyllum | 18%   | Osmunda     | 5,5% |
| Ginkgoales    | 1%    | Папоротники | 5%   |
| Bennettitales | 2,5%  |             |      |
| Podozamites   | 4,5%  |             |      |
| Coniferales   | 1,5%  |             |      |

По мнению Н. И. Стукаловой, производившей определения, перечисленные формы обнаруживают большое сходство с верхнеюрским спорово-пыльцевым комплексом Северного Кавказа и Ферганской впадины.

Пыльца рода Pagiophyllum ранее неправильно принималась за пыльцу пермских кордаитов.

Памирская геолого-разведочная  
экспедиция

Поступило  
25 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ф. Р. Б е н ш, Схема стратиграфии пермских отложений Средней Азии. Тез. докл. к совещ. по унификации стратиграфических схем Средней Азии, 1958. <sup>2</sup> П. Д. В и н о г р а д о в, Н. Н. О ш у р к о в, Тр. ВСЕГЕИ, Общ. сер., в. 9 (1948). <sup>3</sup> В. И. Д р о н о в, Схема расчленения триасовых и юрских отложений Памира. Тез. докл. к совещ. по унификации стратиграфических схем Средней Азии, 1958. <sup>4</sup> Э. Я. Л е в е н, Пермские отложения Юго-Восточного Памира. Тез. докл. к совещ. по унификации стратиграфических схем Средней Азии, 1958.

Н. Н. КАРЛОВ

## О НЕКОТОРЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ, СКУЛЬПТУРНЫХ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ОГРАНЕННЫХ ЛЕДНИКОВЫХ ВАЛУНОВ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 7 III 1951)

Среди геологических памятников прошлой ледниковой деятельности — гляциофактов — до настоящего времени недостаточно изученными в отношении морфологии, скульптуры и петрографического состава являются огранные, или фасеттированные, эрратические валуны (facetted glacial pebbles английских авторов), для которых характерно присутствие одной или нескольких ровных шлифованных плоскостей (фасетт), имеющих двойное происхождение: первичное, обусловленное шлифовкой и полировкой обломков твердых горных пород при их перемещении вместе с толщей движущегося ледника, и вторичное, вызванное эоловой шлифовкой и полировкой тех же обломков в перигляциальной зоне, уже после стаивания льда и обсыхания моренного и флювиогляциального материала, который подвергался действию сухих холодных ветров, дувших с отступившего ледника.

Для палеогеографических выводов (3) важно установить, какой род шлифовки огранных валунов (гляциальный или эоловый) имел место в том или ином случае. Морфологические особенности, номенклатура и классификация фасеттированных обломков с эоловой обработкой поверхности (ветрогранников) рассмотрены нами в другом месте (2), здесь же остановимся на характеристике огранных валунов с первичной гляциальной обработкой (ледогранников), для которых могут быть указаны следующие отличительные особенности.

1. Наиболее типичной формой валунов с первичной ледниковой шлифовкой является утюгообразная, или ширококлиновидная (рис. 1, 1 и 2), для которой характерно присутствие одной сильно уплощенной базальной фасетты трехугольного очертания и двух крутых выпуклых или же слегка уплощенных боковых шлифованных поверхностей (скатов), сходящихся впереди, по ходу движения ледника, под острым углом; задний конец «утюга» расширенный, все ребра тупые, спинка закругленная, но не крышеобразная, как у типичных эоловых дрейкантеров.

Кроме таких типичных эрратических валунов, относящихся к категории тупоребристых трехгранников, которые могут считаться руководящими для континентальных гляциальных фаций (5) и легко отличаются своей оригинальной формой как от всех эологлиптолитов, так и от шлифованных обломков, аквального происхождения; среди ледогранников часто встречаются валуны иной формы, с острыми ребрами и различным количеством фасетт, на первый взгляд тождественные с ветрогранниками, но отличающиеся от последних некоторыми характерными признаками.

2. Фасетты полиэдрических ледогранников, имеющих небольшие размеры (от 1 до 10 см), представляют совершенно ровные и гладкие, иногда отполированные до зеркального блеска, большей частью геометрически правильные плоскости, как бы срезанные ножом или рубанком (рис. 1, 3-10), в отличие от фасетт ветрогранников, которые, несмотря на частую отполиро-



важность, никогда не обладают такой исключительной правильностью и лишь в большей или меньшей степени приближаются к геометрическим плоскостям



Рис. 1. Форма ограненных ледниковых валунов из днепровской морены Среднего Приднепровья. 1 — типичный тупоребристый трехгранный валун углообразной формы, состоящий из серого сливистого мелкозернистого песчаника; вид сверху; 2 — тот же валун, вид сбоку; внизу видна ровная базальтовая фасетта; 3 — острооребристый неправильный ледогранник из темно-серого фанита с тупыми входящими углами и косыми срезовыми ступеньками, вид сверху; 4 — тот же валун, вид сверху; 5 — отшлифованный со всех сторон острооребристый полиэдрический ледогранник из полосчатой изоморфной кремнистой породы, общий вид; 6 — тот же валун, вид сбоку; внизу видна ровная базальная фасетта; 7 — тот же валун, вид сверху; 8 — ограненный валун фанита, изображенный на 3 и 4, вид сбоку; в середине видна косая, пологая срезовая ступенька; 9 — односторонний из светлого кварцита с тонкими штрихами на полированной льдом базальной фасетте, вид снизу; 10 — тот же валун, вид сбоку

3. На ледогранниках нередко наблюдаются тупые входящие двухгранные углы, образованные двумя пересекающимися фасетками разной ориентации

ки (рис. 1, 3—5), на ветрогранниках подобные входящие углы никогда не образуются вследствие того, что корродирующее действие зерен песка и минеральной пыли, подхваченных ветром, ограничивается стачиванием выступов и неровностей на поверхности обломков.

При наличии входящих двухгранных углов, ограниченных фасетками ветрогранников, на поверхности последних часто имеются врубленные в них пологие ступеньки (рис. 1, 3 и 5), отсутствующие на ветрогранниках по той же причине, которая указана выше (п. 3).

5. Как размеры, так и форма ледогранников чрезвычайно разнообразны, причем среди них постоянно преобладают валуны неправильной формы. Отсутствуют весьма характерные для эологлиптолитов правильные дрейкрантеры — низкие удлиненные остросребристые трехгранные пирамиды с двумя пологими боковыми фасетками и резко обозначенным продольным очевидным ребром на спинке (<sup>(1)</sup>, стр. 54, рис. d — g), что придает этим артефактам крышеобразный поперечный профиль. Морфологическими аналогами дрейкрантеров среди ледогранников могут считаться утюгообразные валуны с закругленной спинкой без продольного ребра («конька»).

6. Среди гляцисфактов также полностью отсутствуют мелкие отшлифованные обломки совершенно правильной сферической формы — так называемый каменный дождь, по терминологии И. Вальтера, которые образуются в зонах интенсивной дефляции в результате перекачивания ветром больших изометрических кусочков твердых пород, со всех сторон обрабатываемых песчаными струями (<sup>(1)</sup>, стр. 54, рис. k).

7. Существенным отличием ледогранников является также то, что среди них не встречаются полиэдрические пирамидальные валуны с 4 и 5 фасетками, сходящимися в острой вершинке, весьма обычные среди эологлиптолитов в коренном залегании (<sup>(1)</sup>, стр. 54, рис. h — i); подобные пирамидальные валуны бывают обработаны ветром только в верхней части, которая выпала из вмещающей породы, а нижняя часть их остается неровной и нешлифованной, если только обломок был достаточно тяжел и не перекачивался ветром. Ледогранники могут быть отшлифованы льдом с одной, нескольких и даже со всех сторон (рис. 1, 5), но никогда не имеют формы изометрических многогранных пирамид с заостренной вершинкой и неровным основанием, подобных вышеуказанным эоловым пирамидкам.

8. На гладких и в особенности на полированных фасетках мелких ледогранников обычно наблюдаются тонкие штрихи — ледниковые царапины и бороздки (рис. 1, 5—7 и 9), аналогичные шрамам на поверхности бараньих копыт; они параллельны направлению движения льда и большей частью ориентированы вдоль длины валуна, причем не всегда сохраняют прямолинейность и в некоторых случаях бывают изогнуты по пологой дуге; кроме того, на некоторых фасетках наблюдаются пересекающиеся штрихи разных направлений. Фасетки ветрогранников лишены подобных штрихов и бороздок, на них часто отчетливо выражена особая «червячковая» скульптура, подобно описанная О. Абелем (<sup>(4)</sup>) и характеризующаяся наличием многочисленных мелких, реже более крупных червеобразно изогнутых впадинок, иногда расходящихся радиально от одного центра и напоминающих аналогичные углубления на поверхности стекловатых метеоритов типа молдавитов и обточенных ветром обломков твердых пород из Сев. Сахары (<sup>(4)</sup>, стр. 429, табл. 50, рис. 3—5).

9. На фасетках ледогранников всегда отсутствуют «оспины» и точечная битость, наблюдаемые на некоторых эологлиптолитах и обусловленные тем, что минеральные компоненты шлифуемых ветром обломков обладают неодинаковой механической прочностью и оказывают различное сопротивление корродирующему действию песчаных струй. Точно так же на первично обработанных льдом ледогранниках из днепровской морены СССР нам ни в одном случае не приходилось наблюдать альвеолярной (ячеистой, или «сотовой») скульптуры, свойственной поверхности многих обломков в зонах интенсивной дефляции (<sup>(1)</sup>, стр. 54, рис. 1; <sup>(4)</sup>, стр. 429, табл. 50, рис. 2).

10. Характерным диагностическим признаком ледогранников может считаться их неоднородный петрографический состав с явным преобладанием экзотических для данного района пород; так, например, в рисской морене Среднего Приднепровья нами встречены ледогранники, состоящие из шокшинского и шолтозерских кварцитов, полосчатых яшмовидных кремнистых пород, по-видимому, происходящих из палеозоя Северного Урала, а также горного хрусталя, фтанита, серых сливных кремнистых песчаников и т. п. причем во всех случаях ограненные льдом валуны состоят из плотных токозернистых и афанитовых пород.

Петрографический состав ветрогранников, напротив, гораздо более однороден: они состоят из пород местного происхождения с явным преобладанием какой-нибудь одной породы; так, например, среди ветрогранников Овручского района резко превалируют обломки овручских кварцитов в районе ст. Пологи (разъезд Гусарка)— обломки местного серого и молочного кварца при незначительном участии обломков местных пегматитов и аглитов, в окрестностях с. Дарьевки (Херсонская обл.)— обломки особенно крепкой разновидности понтического известняка, так называемого «диакрая» (волнистого известняка кирпично-красного цвета с черным пустынным загаром) и т. д.

Вышеуказанные особенности могут служить диагностическими признаками для распознавания ледогранников в поле и для установления наличия в том или ином районе документов бывшего материкового оледенения. При этом необходимо учитывать возможность последующего воздействия на валуны с первичной ледниковой обработкой эоловых агентов в перигляциальной зоне.

Поступило  
25 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Карлов, Природа, № 3 (1949). <sup>2</sup> Н. Н. Карлов, Пробл. физ. геогр. 16 (1951). <sup>3</sup> Д. В. Наливкин, Учение о фациях, 2, 1956. <sup>4</sup> Э. Ог, Геология, 1, 1914. <sup>5</sup> O. A b e l, Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., 51, 1902. <sup>6</sup> O. D. E n g e l n, Am. J. Sci., 19, ser. 5 (1930).



З. В. КОШЕЛКИНА

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ,  
РАЗВИТЫХ В БАСЕЙНАХ рр. МОЛОДО И СЮНГЮЮДЭ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 12 III 1959)

Впервые юрские отложения по р. Молодо (восточное обрамление Анастасовского массива) описали Я. Г. Лифиц и Н. И. Юнгеров в 1957 г.; по их данным, среди нижнеюрских отложений выделены: средний лейас (песчаная пачка 45—50 м и песчано-алевролитовая пачка 80—100 м) и верхний лейас (90 м). Средняя юра подразделена на три свиты, названные по литологическим особенностям, — алевролитно-песчаниковую (60 м), глинисто-алевролитовую (50—60 м) и алевролитно-песчаниковую (50—60 м). На основании выделения немногочисленных палеонтологических остатков, выполненных И. Смирновой, все три последние свиты датируются как нерасчлененный лейас — бат. Кроме них отмечены также верхнеюрские слои с редкими аутигенитами (р. Усунку) и морской валанжин (100—120 м).

Геоматериальные исследования, проведенные нами в бассейне р. Молодо связанные с изучением как стратиграфических разрезов, так и видового состава ископаемых остатков, позволяют в настоящее время значительно детализировать и частично уточнить известную ранее стратификацию юрских отложений не только в бассейне р. Молодо, но и южнее этого бассейна — по р. Моторчуне. Следует отметить, что свиты и названия для них, предложенные Я. Г. Лифиц и Н. И. Юнгеровым, в действительности не отвечают правилам стратиграфической номенклатуры, предусматривающим выделение характерных разрезов (стратотипов) с географическими названиями и поэтому должны употребляться больше в практике геологического картирования. Отметим также, что литологический состав этих свит настолько близок, что различить их в полевых условиях, без знания руководящих комплексов отложений, затруднительно.

По новым данным, в бассейне р. Молодо выделяются все три отдела юрской системы, а по р. Моторчуне — только нижняя и частично средняя юра.

Н и ж н я я ю р а

Нижнеюрские отложения для исследованных районов подразделяются на два яруса — домерский и тоарский.

Отложения домерского яруса ( $J_1d$ ), повсеместно залегающие конгломератом в основании то на кембрийских известняках, то на песках, представлены сравнительно монотонной толщей пестроокрашенных железистых косослоистых алевролитов с мелкооскольчатой, плитчатой или листоватой отдельностью. В толще наблюдаются многочисленные округлые раваеобразные конкреции песчанистых и пелитоморфных известняков и сильно известковистых песчаников, а также относительно выдержанные прослои простирацию прослои песчанистых известняков. Обычно прослои известняков приурочены к нижней половине разреза, конкреции же неравномерно распределены по всей толще. Алевролиты местами ожелезнены по плоскостной отдельности и кроме известняков включают линзочки и невыдержанные прослои мелкозернистых песчаников, темно-коричневых песчанистых аргиллитов, линзовидные прослои рассеянной гальки и эрратические глыбы

кембрийских пород. Кровля отложений домерского яруса размыта. Мощность их составляет 90—110 м.

Из фаунистических остатков отсюда определен следующий характерный комплекс (рр. Молодо, Сюнгююдэ и Моторчуна): *Harpax terquemii* De H., *viluicus* Kosch., *H. arcticus* Kosch., *H. spinosus* Orb., *H. sp.*, *Phoria batuobica* Kosch., *M. sp.*, *Pseudomonotis tiungensis* Petr., *P. sp.*, *Pleuromya liasica* Kosch., *Panope lahusini* Kosch., *Lenella tiungensis* Kosch., *Tancredia kuznetsovi* Petr., *Modiolus nitidula tiungensis* Petr., *Pecten danensis* Kosch., *Entilium* sp., *Rhynchonella aldanensis* Kosch., *Septiphoria borealis* Kosch., *Orthoceras* sp., *Patella* sp. nov., *Nonnobelus exjanus* (Dum.), остатки крупных фрагментов и морских звезд. Из обнажений по р. Молодо (выше устья р. Сюнгююдэ) нами установлены типичные морские аммониты: *Amaltheus margaritatus* Montf., *Am. margaritatus compressa* Quenstedt и *Am. arcticus* Kosch. Эти аммониты по р. Молодо собраны из нижней половины разреза. Сходные формы амальтеид указаны также из разрезов рр. Моторчуны и Сюнгююдэ (коллекция Галабала Биджиева).

Отложения тоарского яруса ( $J_{1tr}$ ) обнажены на рассматриваемой территории неравномерно. Они достоверно известны только по нескольким обнажениям р. Молодо и в одном обнажении по р. Моторчуне (среднее течение). В литологическом отношении эти отложения мало чем отличаются от подстилающих пород домерского яруса. Основной отличительной особенностью их может служить только фауна. Эти отложения охарактеризованы темно-серыми песчанистыми или глинистыми алевролитами, перемежающимися с желтовато-серыми мелкозернистыми песчаниками, слюдистыми алевролитами, желтовато-коричневыми песчанистыми аргилитами и сильно ожелезненными мелкозернистыми песками. Нередко в алевролитах можно наблюдать и сравнительно мощные линзовидные прослои песчанистых известняков. Мощность отложений тоарского яруса не превышает 20 м. Из этой части разреза известны (определения З. В. Кошелкиной): *Leda acuminata* (Goldf.), *L. ex gr. jacutica* Petr., *Arctotis marchaensis* Petr., *Pleuromya* sp., *Phacoides* sp., *Pentacrinus basaltiformis* Mill., *Mesotectonoxys* (Hehl.), *M. ex gr. stimula* Dum. По р. Молодо сделана единственная находка — также *Dactylioceras gracile* Simps. (коллекция Я. Г. Жулицкого и Н. И. Юнгеровой).

### Средняя юра

Отложения средней юры имеют чрезвычайно широкое распространение в бассейне среднего и нижнего течения р. Молодо (вниз по течению от устья р. Сюнгююдэ). В значительно меньшей степени они обнажены по рр. Моторчуне и Сюнгююдэ, где выходит, вероятно, только нижняя половина их разреза. Учитывая имеющийся фактический материал, отложения средней юры, как нам кажется, уже можно расчленить на ярусы.

Нижняя часть разреза ааленского яруса ( $J_{2al}$ ) сложена темно-серыми песчанистыми алевролитами, переслаивающимися с зеленоватыми песчанистыми известняками, стальными и темно-серыми песчаниками с редкими прослоями красновато-коричневых песчанистых аргилитов. По р. Моторчуне и, по-видимому, по р. Сюнгююдэ в составе сходных отложений, наоборот, преобладают темно-серые с коричневатым оттенком оскольчатые алевролиты. С подстилающими отложениями алевролиты связаны постепенным переходом. Мощность нижней части разреза ааленского яруса варьирует от 45 до 55 м и, скорее всего, в бассейнах рр. Молодо и Моторчуны не превышает этой цифры. Из палеонтологических остатков из этой части разреза нами определены *Arctotis lenaensis* Lah., *Inoceramus ussuriensis* Vor., *In. menneri* Kosch., *In. quenstedti* Péc., *In. ex gr. kolymaensis* Beud., *In. ex gr. quenstedti* Péc., *In. sp. n.*, *In. aequicostatus* Vor., *In. ex gr. retrorsus* Keys., *In. ex gr. menneri* Kosch., *In. ex gr. fortosulus* Vor., *In. ex gr. menneri* Kosch., *Tancredia ex gr. stubendorffi* Schm., *T. sp. n.*, *Leda* sp.

*diolus* sp., *Pleuromya* sp., *Phacoides* ex gr. *balkhanensis* Pécél. Совместно с двусторчатками моллюсками в коллекции М. С. Кострюкова нами установлены *Hastites exilis* (Orb.), (*Holcobelus*) sp., а из сборов Р. А. Биджиева этих же мест — *Pseudolicoeras beyrichi* (Schloenb.). Обе последние формы широко известны из отложений нижнего аалена, как и иноцерамы *In. tenuis* Kosch., *In. sp. n.*, *In. aequicostatus* Vor., *In. quenstedti* Pécél. Приведенные обстоятельства позволяют заключить о нижнеааленском возрасте описываемой части разреза.

Верхняя половина разреза ааленского яруса по своему литологическому составу резко отличается от нижней части и поэтому представляет особый интерес. Она сложена однообразной толщей слабосцементированных светлых мелко- и крупнозернистых песчаников с караваеобразными и линзовидными прослоями мелко- и среднезернистых известковистых песчаников, отличающихся особенной бедностью фаунистического состава. Пески и песчаники косослоистые с многочисленными тонкими линзочками углистых включений, изобилием растительной трухи по плоскостям слоистости и разнообразными линзами ожелезненных песков. В больших обнажениях песчаники образуют полушаровидные формы выветривания довольно крупных размеров. С подстилающими и перекрывающими отложениями эта широко распространенная толща имеет резкий литологический переход. В отложениях ее встречены редкие *Phacoides* ex gr. *balkhaensis* Pécél., *Inoceramus* ex gr. *retrosus* Keys. Геологический возраст для этой части разреза устанавливается по сопоставлению ее с идентичными отложениями р. Лены, где верхов разреза нами еще в 1954 г. определен характерный для верхнего аалена *Inoceramus formosulus* Vor., а также *Arctotis lenaensis lenaensis* n. sp. Исходя из вышеизложенного, для бассейнов рр. Молодо и Моторы не остается сомнений в том, что эти отложения — ааленские, а, возможно, и верхнеааленские (?). Мощность толщи 90—100 м.

**Б а й о с с к и й (?) я р у с ( $J_2b_j$  (?))** — это своеобразная толща, весьма напоминающая по своему литологическому составу верхнекыстатимскую толщу ленского разреза. Здесь, как и там, наблюдается пестрое чередование косослоистых ожелезненных песчаных алевролитов с темно-серыми песчаниками и линзовидными прослоями темно-серых песчаных известняков. Эта часть разреза сравнительно богата фаунистическими остатками, среди которых встречены многочисленные *Inoceramus* ex gr. *lucifer* Eichw., *In. kjstatimensis* Kosch., *Phacoides* ex gr. *balkhaensis* Pécél., *Astarte* ex gr. *minima* Phill., *Arctotis* ex gr. *lenaensis* Lah. (*A. sublaevis* Bodyl.). К сожалению, все эти формы, имеющие хорошую сохранность, принадлежат к темичным видам и требуют монографического изучения. По р. Лене из нижних отложений нами описаны *Inoceramus elongatus* Kosch. и *In. lenaensis* Kosch. Г. Я. Крымголец определил отсюда также *Megateuthis* sp. В дополнении к этим сборам могут служить последние наши находки по Молодо — *Holcophylloceras zignodianum* Orb. (определение З. В. Коллиной). Этот же аммонит определен нами из сборов Р. А. Биджиева, уже из бассейна р. Сюнгююдэ. Не совсем ясны сведения о распространении этой формы, впервые описанной Орбини из келловейских отложений французских Альп. Неймайр считал, что вид, описанный Орбини, происходит, напротив, из байоса. Однако в последнее время в зарубежной литературе имеются указания на более широкое стратиграфическое распространение этого вида, а именно от верхнего байоса по келловей включительно. Дагестанские *Holcophylloceras zignodianum* Orb. приурочены только к байосу. Исходя из стратиграфического положения в разрезе рассматриваемой толщи, занимающей промежуточное положение между типично пенскими и батскими слоями, можно предполагать для нее, по-видимому, байосский (?) возраст. Определенные нами аммониты \* не противоречат такому заключению. Мощность байосских отложений 37—47 м.

\* Аммониты определены автором статьи при консультации Г. Ф. Лунгерсгаузена и Я. Крымгольца.



По литологическому составу разрез батского яруса ( $J_2$ ) можно подразделить на две части: нижнюю с преобладанием алевролитов и аргиллитов и верхнюю — в основном песчанистую. Из палеонтологических остатков здесь встречены *Inoceramus kjstatjmensis* Kosch., *In. porrectus* Eichw., *In. sp. n.*, *In. ex gr. tongusensis* Lah., *In. retrorsus* Keys., *Arcto sublaevis* Bodyl., *Modiolus czekanovskii* Lah., *Tancredia chorongchen* Kosch., *Phylloceras sp. n.* Заключение о батском возрасте этой части разреза построено нами на иноцермах — одной из важнейших групп для стратификации юрских отложений Сибири. Замеренная мощность по обнажению не превышает 150—180 м. По долинам рр. Моторчуне и Сюнгююдэ батские отложения, по-видимому, не обнажены.

### Верхняя юра

Среди верхнеюрских отложений достоверно известны только слои с *Acrocephalus ex gr. mosquensis* Buch. (р. Усунку). Вверх по течению р. Молоды выше устья р. Усунку, в небольшом обнажении выходят песчаники темные, серые и тонко- и мелкозернистые с прослоями темно-серых алевролитистых песчаников с *Macrocephalites* и *Sphaeroceras*, а также *Inoceramus ex gr. retrorsus* Keys., напоминающих келловейские формы булунского разреза. Однако, учитывая трудности, связанные с близостью особенностей р. *Macrocephalites* и батских *Cranoccephalites* и *Arctocephalites*, мы затрудняемся говорить определенно о келловейском возрасте пород описанного обнажения.

Всесоюзный  
аэрогеологический трест

Поступило  
9 III 1959

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> З. В. Кошелкина, Автореф. диссертации, 1956. <sup>2</sup> З. В. Кошелкина, И. И. Тучков, ДАН, 103, № 4 (1955). <sup>3</sup> З. В. Кошелкина, Тр. Межведомств. совещ. по стратиграфии Сибири, 1957. <sup>4</sup> З. В. Кошелкина, Тр. МГРИ, 33 (1957). <sup>5</sup> А. Г. Коссовская, Изв. АН СССР, сер. геол., № 7 (1958). <sup>6</sup> В. А. Вахрамеев, Региональн. стратигр. 3, Изд. АН СССР, 1958.

Ю. С. МАЙМИН

## СТРАТИГРАФИЯ ДЕВОНА УЙМЕНСКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 17 III 1959)

Уйменская депрессия расположена в северо-восточной части Горного Алтая, к западу от Телецкого озера, и входит в систему межгорных герциновых впадин Алтае-Саянской складчатой области. Впадина выполнена главным образом девонскими эффузивно-осадочными образованиями. Рассматриваемая стратиграфическая схема этих образований предложена автором, должившим под руководством В. С. Мелещенко и Э. Н. Янова работы, выполненные в этом районе И. И. Белостоцким<sup>(1)</sup> и В. М. Сенниковым<sup>(4)</sup>. Ниже приводится характеристика девонского комплекса Уйменской впадины в соответствии с новыми данными, полученными автором в результате клетных стратиграфических исследований.

### Эйфельский ярус

В разрезе эйфельского яруса автором выделяются (снизу) тайтыинская и таштыпская свиты.

**Тайтыинская свита.** В верховьях р. Тайтын свита сложена из пачек, четко отличающимися по литологическому составу. Нижняя пачка представлена основными эффузивами, главным образом плагиоклазовыми и пироксеновыми порфиритами и их туфами. Мощность пачки 500—600 м. Над вулканогенными породами без углового несогласия залегают отложения средней пачки, представленные красноцветными туфопесчаниками различной зернистости и туфалевролитами с подчиненными прослоями основных эффузивов и зеленых или серовато-зеленых алевролитов, гиллитов и мергелей. Мощность пачки около 600 м. Эти отложения постепенно сменяются преимущественно красноцветными средне- и мелкозернистыми песчаниками и плитчатыми алевролитами с подчиненными прослоями зеленовато-серых мелкозернистых песчаников, алевролитов, аргиллитов и мергелей, слагающими верхнюю пачку. В связи со значительным сходством с толочковской свитой Минусинской котловины и аналогичным положением в разрезе эта пачка была нами ранее описана под временным названием толочковской свиты<sup>(2)</sup>. Мощность ее колеблется от 500 м в бассейне р. Тайтын до 800 м в верховьях р. Сынырлу.

Общая мощность тайтыинской свиты достигает 2000 м.

Фауны и флоры в отложениях свиты не встречено, в связи с чем принадлежность ее к эйфельскому ярусу устанавливается по положению в разрезе под охарактеризованной верхнеэйфельской фауной таштыпской свиты по значительному литологическому сходству с толочковской свитой Минусинской котловины.

**Таштыпская свита.** Представлена темно-серыми плотными рыхлоструктурными известняками с подчиненными им прослоями из известковых песчаников и алевролитов. Такой тип разреза, в частности, наблюдается в верховьях р. Сынырлу. На водоразделе же рр. Улусук и Кылышбрак доминирующую роль в строении свиты играют темно-серые,

часто с голубоватым оттенком известковистые мелкозернистые песчаники, мергели и алевролиты, тогда как известняки развиты в подчиненном количестве. В бассейне р. Тайтын известняки почти нацело вытесняются и разреза свиты известковистыми песчаниками и алевролитами. Иногда в верхах свиты появляются вулканогенные породы, главным образом основные, хотя встречаются и средние разности (верховья р. Сынырлу, водораздел рр. Улсук и Кызылтобак).

Мощность свиты около 200 м.

В известняках и известковистых песчаниках таштыпской свиты встречена фауна брахиопод, одиночных и колониальных кораллов, надежно свидетельствующая о принадлежности вмещающих ее отложений к верхнему эйфельскому ярусу (3).

### Живетский ярус

Живетский ярус подразделяется автором на следующие свиты (снизу): уйкараташская, улусукская и бейская. Уйкараташская свита выделена в 1953 г. И. И. Белостоцким, улусукская и бейская свиты выделены автором.

**Уйкараташская свита.** Представлена сложным и весьма разнообразным по фациально-литологическому профилю комплексом горных пород, среди которых ведущую роль играют вулканогенные разности плагиоклазовые и пироксеновые порфириды, их туфы, иногда (очень редко) кислые эффузивы и их туфы. Для свиты характерен пестрый состав слагающих ее эффузивов, повсеместно наблюдающееся замещение эффузивов и пирокластами, отсутствие маркирующих горизонтов. Осадочные породы в разрезе присутствуют в подчиненных количествах; это в основном красные цветные конгломераты, гравелиты, крупно- и среднезернистые песчаники, несколько реже — мелкозернистые песчаники и алевролиты.

Мощность уйкараташской свиты 2500—2800 м.

Фауны в образованиях этой свиты не содержится, однако по положению в разрезе между фаунистически охарактеризованными отложениями таштыпской (верхи эйфельского яруса) и бейской (верхи живетского яруса) свит и по сходству литологического состава с таковым абаканской свиты деления Минусинской котловины уйкараташская свита отнесена к низам живетского яруса.

По своему литологическому составу и положению в разрезе уйкараташская свита весьма сходна с абаканской свитой Минусинской котловины, что послужило нам основанием описывать ее ранее под одноименным названием (2). Отложению этой свиты местами предшествовал перерыв в осадконакоплении, о чем свидетельствует залегание ее с базальным конгломератом в основании на эйфельских и ордовикско-силурийских (?) толщах.

**Улусукская свита.** Основная роль в ее строении принадлежит известковистым алевролитам, чередующимся с мелко- и среднезернистыми песчаниками серых, зеленовато-серых, темно-серых, редко черных тонов. Немаловажное значение имеют красноцветные песчаники и алевролиты, прослои гравелитов и конгломератов. В резко подчиненных количествах отмечаются плагиоклазовые порфириды и их туфы. Алевролиты часто содержат обуглившийся растительный детрит и псилофитовую флору плохой сохранности. Для темноцветных осадочных пород свиты характерна пиритизация. На плоскостях напластования алевролитов наблюдаются знаки растрескивания и трещины усыхания. Красноцветные алевролиты содержат включения глиняной лепешковидной гальки и секутся густой сетью тонких прожилков кальцита.

Мощность свиты достигает 1700 м.

В опорном разрезе на водоразделе рр. Учал и Уйкараташ улусукская свита достаточно четко расчленяется на две подсвиты, нижняя из которых обнаруживает некоторое сходство с аскизской свитой Минусинской котловины, а верхняя — с илеморовской. В связи с этим упомянутые подсвиты



ывались автором ранее в качестве самостоятельных свит под названиями саракская и илеморовская, соответственно <sup>(2)</sup>. В процессе последующих исследований было установлено, что подобное расчленение весьма затруднительно в других частях депрессии; кроме того, литологический облик этих свит подчас серьезно отличается от их минусинских аналогов. Поэтому предлагается целесообразным впредь выделять единую улусукскую свиту — подразделением ее, где это возможно, на подсвиты.

Положение улусукской свиты в разрезе между фаунистически охарактеризованными таштыльской (верхи Эйфельского яруса) и бейской (верхи Ретского яруса) свитами и сходство ее литологического состава с саракской свитой Минусинских котловин позволяет отнести ее к средней части Ретского яруса.

**Бейская свита.** По водоразделу рр. Учал и Уйкараташ бейская свита сложена темно-серыми скрытокристаллическими известняками, плотными, массивными, узловатыми с многочисленными прожилками кальцита, иногда с примесью песчаного или песчано-глинистого материала. В разрезе встречаются незначительные по мощности (до 1—1,5 м), часто невыдержанные по простиранию, но довольно многочисленные прослои известковистых мелкозернистых песчаников и алевролитов — кварц-полевошпатовых темных массивных, иногда плитчатых, местами рассланцованных до состояния щебенки, также пронизанных тонкой сетью прожилков кальцита. Мощность свиты здесь около 200 м.

В юго-западной части Уйменской депрессии, по р. Кызылтобрак, в верховьях р. Улусук и в других местах характер разреза несколько меняется. Преобладающая роль переходит к известковистым песчаникам, темно-серым, мелкозернистым, неслоистым, как правило массивным, иногда плитчатыми, достигающим по мощности 75 м. Известняки обогащены примесью песчаного материала и имеют в разрезе подчиненное развитие, присутствуя в виде прослоев мощностью от 1,5 до 12 м. Мощность бейской свиты здесь возрастает до 500 м.

Полноценная бейская свита содержит обильную морскую фауну, представленную брахиоподами, одиночными и колониальными кораллами, трилобитами, морскими лилиями, трилобитами, строматопорондеями. Фауна — девонского комплекса, не оставляющая сомнения в принадлежности вмещающих ее слоев к верхнеживетскому подъярсу. Полный список фауны, выделенной из известняков и известковистых песчаников бейской свиты, представлен 108 формами и не может быть приведен из-за ограниченного объема настоящей статьи. Основные из них: *Thamnopora proba acrospirina* (Kon.), *Schizophoria striatula* (Schloth.), *Streptorhynchus devonicus minusinensis* Ržon., *Atrypa waterlooensis* Webst., *A. waterlooensis* Webst. var. *edlanica* Ržon., *Brachyspirifer martianofi* (Stuck), *Euryspirifer cheehiel* (Kon.), *E. cheehiel* (Kon) var. *alata* (Stuck), *E. cheehiel* (Kon) var. *melba* (Korov), *Emanuella takwanensis* (Kayser), *Rhynchospirina lopatini* (Stuck), *Athyris concentrica* (Buch), *Pterinea minusinensis* Stuck. и др.

### Франский ярус

Разрез девона Уйменской впадины венчается эффузивно-осадочными образованиями французского яруса, широко распространенными по территории исследуемого района и трансгрессивно перекрывающими различные стратиграфические горизонты подстилающих их среднедевонских отложений, а в северной части депрессии и более древних толщ — образования карбона и ордовика — силура. Франский ярус подразделяется на две свиты (изу): уйменскую и угульскую.

**Уйменская свита.** Была выделена в 1953 г. И. И. Белостоцким и справедливо отнесена им к французскому ярусу. Однако впоследствии тот же исследователь рассматривал образования уйменской свиты как живетские. В результате наших работ установлена правильность первоначальной трак-

товки И. И. Белостоцким возраста и стратиграфического положения уйменской свиты. Поэтому, восстанавливая эту свиту примерно в прежнем объеме и соблюдая правило приоритета, мы сохраняем для нее старое название, предложенное И. И. Белостоцким.

Свита представлена осадочными и вулканогенными породами, главным образом основными разностями, которые, присутствуя в примерно равных количествах, образуют правильное, подчас почти ритмическое переслаивание в виде пачек по 100—200 м мощностью. Осадочные породы представлены серыми, иногда почти черными песчаниками и реже алевролитами. Порфириты обладают афировой структурой. В юго-западной части впадины они имеют монотонный серовато-зеленый цвет и, как правило, лишены миндалекаменной текстуры. Севернее, в верховьях р. Уймень, для них, наоборот, типично обилие крупных плоских миндалин, причем цвет пород темный интенсивно-зеленый. Туфы порфиритов встречаются в сравнительно небольших количествах, обычно мелкозернисты и трудно отличимы от афировых порфиритов. Роль грубых пирокластов весьма незначительна. В порфиритовых количествах встречаются кислые эффузивы.

Мощность свиты около 2000 м.

Угульская свита. Первоначально описывалась В. М. Сениковым<sup>(4)</sup> под названием учальской (кылайской) свиты, неправильно сопоставляясь им с одноименной свитой стратиграфической схемы И. И. Белостоцкого, в действительности имеющей не франский, а живетский возраст. Позднее эта свита была переименована В. М. Сениковым в угульскую свиту, названную так по р. Угул, где имеется наиболее полный разрез свиты.

Литологический состав угульской свиты довольно четко выдерживается по площади исследуемого района. В ее основании почти повсеместно залегают эффузивы кислого состава (флюидалные фельзиты, фельзит-порфириты и их туфы), среди которых иногда фиксируются горизонты тонкослоистых песчано-глинистых сланцев и алевролитов. В средней части разреза появляются эффузивы среднего состава, переслаивающиеся с эффузивами кислого состава. В верхних горизонтах, представляющих собой существенную осадочную часть свиты, осадочные породы преобладают над вулканогенными и представлены главным образом серыми известковистыми песчаниками, алевролитами и мергелями.

Мощность угульской свиты колеблется от 1500 до 2100 м.

Фауна в образованиях уйменской и угульской свит не содержит вследствие чего они отнесены к франскому ярусу несколько условно, по стратиграфическому положению выше бейской свиты верхов живетского яруса.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт

Поступило  
16 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Белостоцкий, Сов. геол., сборн. 45 (1955). <sup>2</sup> Ю. С. Маймин, ДАН, 119, № 6 (1958). <sup>3</sup> Ю. С. Маймин, ДАН, 122, № 3 (1958). <sup>4</sup> В. М. Сеников, Материалы по геологии Западной Сибири, Зап.-Сиб. геол. упр., в. 61, 1958.

И. А. МАРУШКИН

# НОВАЯ НАХОДКА ОТЛОЖЕНИЙ ОРДОВИКА В АЛАЙСКОМ ХРЕБТЕ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 19 II 1959)

Геологическое строение западной части южных склонов Алайского хребта (бассейн рр. Тамдыкуль—Питаукуль, Коксу—Текелик) до последнего времени оставалось очень слабо изученным. В особенности это касается стратиграфии палеозойских отложений, имеющих здесь широкое распространение. Слабая изученность этого района объясняется его удаленностью и чрезвычайной труднодоступностью.

В центральных дугах Тянь-Шаня в 1928 г. А. П. Марковскому<sup>(1, 2)</sup> удалось установить отложения ордовика, распространенные на северном склоне Зеравшанского хребта в долине р. Пакшиф, против летовки Хорзиан-бач. Первые находки ордовика в Алайском хребте сделаны только лишь в 1943 г. Н. М. Синицыным<sup>(4)</sup> по р. Киргиз-ата, а затем в 1946 г. Г. Л. Бельговским<sup>(5)</sup> по р. Тар. Таким образом, отложения ордовика были обнаружены на западе за пределами Алайского хребта и в его восточной части.

При проведении работ по составлению геологической карты южных склонов Алайского хребта (1954—1957 гг.) были получены новые данные по стратиграфии нижнего палеозоя. На водоразделе рр. Кызылсу—Текелик, севернее кишлака Джекен-улы, обнажается монотонная толща темно-серых, иногда черных плотных сланцев, пронизанных многочисленными секущими кварцевыми жилками мощностью до 25 см. В верхней части разреза появляются линзы темно-серых мелкокристаллических плотных известняков и конгломератов размером 50 × 200 м. Конгломераты очень плотные, насыщены глыбами окатанной галькой, представленной кварцем, кремнем песчаником и сланцами. Цвет конгломератов зеленовато-серый.

На водоразделе рр. Кызылсу—Текелик у перевала Горумды в сланцах этой толщи собраны граптолиты *Didymograptus* (*Expansograptus*) sp. и *Didymograptus* sp., которые, по определению А. М. Обути, характеризуют нижний ордовик. На основании данной находки граптолитов, сланцы, составляющие правобережье р. Текелик в ее нижнем течении и водораздельную часть рр. Текелик—Коксу, отнесены нами к ордовика. Видимая мощность

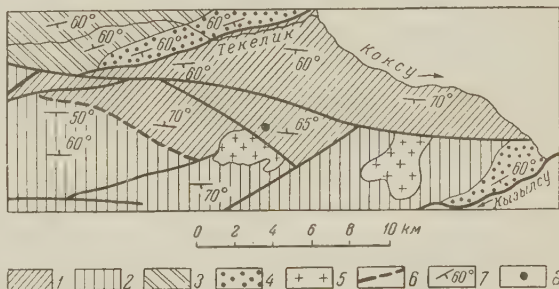


Рис. 1. Схематическая геологическая карта междуречья Кызылсу—Текелик. 1 — ордовикские отложения, 2 — силурийские и нижнедевонские отложения, 3 — отложения нижнего и верхнего карбона, 4 — мезозойские и третичные отложения, 5 — граниты, 6 — линии разрывных нарушений, 7 — элементы залегания пород, 8 — фауна



отложений ордовика достигает 1700—1800 м. Их взаимоотношения с выше лежащими толщами, а также с теми, которые распространены в бассейне рр. Текелик, Коксу и Кызылсу, не ясны. Так, на севере они круто надвинуты на мезозойские и третичные отложения. На юге по системе разломов они граничат с отложениями нерасчлененного силура и нижнего девона. На западе, в районе перевала Тойдара, отложения ордовика срезаются разломами и исчезают, а на востоке, в долине р. Коксу, их контакт с каменноугольными отложениями левобережья реки перекрыт мощными четвертичными отложениями. Толща ордовика смята в крупную синклираль, разбитую рядом широтных и субширотных разломов на отдельные блоки. Углы падения крыльев синклинали колеблются в пределах 65—85°.

На южном склоне водораздела обнажаются интрузии альбитовых мелкозернистых гранитов, прорывающих отложения как ордовика, так и нерасчлененного силура и нижнего девона. С этими интрузиями связаны многочисленные жилы гранит-порфиров, широко распространенные в отложениях ордовика.

При сравнении литологического состава изученных отложений с известными по рр. Пакшиф, Киргиз-ата и Тар видно их сходство. Разрезы сложены в основном глинистыми сланцами, в которых известняки и конгломераты играют совершенно подчиненную роль. Резко различна мощность, которая в изученном районе в два раза превышает мощность по рр. Тар и Киргиз-ата. По литологическому составу и мощности отложений ордовика их, вероятно, можно считать образованиями геосинклинального типа.

Новая находка позволяет более уверенно говорить о присутствии отложений ордовика в Алайском хребте. Однако из-за сходства их литологии с силурийскими отложениями и недостаточной фаунистической охарактеризованности трудно определенно отделять их от силура.

Львовский государственный университет  
им. Ив. Франко

Поступило  
4 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. П. Марковский, Пробл. Сов. геол., № 5 (1933). <sup>2</sup> А. П. Марковский, Тр. Таджикск. компл. эксп., Л., в. 4, 1934. <sup>3</sup> Д. П. Резвой, Геол. сборн. № 4, Львов, 1957. <sup>4</sup> Н. М. Синицын, Научн. бюлл. Лен. гос. унив., № 17 (1947).

В. У. ПЕТРАКОВ

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ КЕМБРО-ОРДОВИКСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ БАСЕЙНА р. КУРЕЙКИ

(Представлено академиком А. А. Трофимуком 6 III 1959)

С 1955 г. Енисейской экспедицией Сибирского научно-исследовательского института геологии, геофизики и минерального сырья под общим руководством С. П. Микуцкого проводится комплексное изучение опорных разрезов палеозоя западной части Сибирской платформы на территории от Бахты до Норильского района. Результаты этих исследований позволяют наряду с решением других вопросов внести существенные уточнения предложенные ранее стратиграфические схемы для палеозойских и особенно кембро-ордовикских отложений. Ниже излагается новый материал стратиграфии одного из наиболее полных разрезов кембро-ордовикских отложений западной окраины Сибирской платформы — Курейского, изучение которого проводилось автором.

Самыми древними отложениями в бассейне р. Курейки являются кремовые и грязно-буровато-серые массивные пористые доломиты, обнаженные в верхнем и среднем течении р. Мундуйки (левый приток р. Курейки), где они залегают в сводовой части Курейской антиклинали. По структурно-литическим особенностям и окраске доломиты хорошо сопоставляются с костинской свитой, возраст которой в бассейне рр. Сухой и Нижней Тунгусы определяется по фауне трилобитов и брахиопод (*Bulaiaspis* sp., *Tunguella manysa* Rep., *Bergereniaspis divirgens* Lerm., *Bathyriscellus robustus* Lerm. и *Kutorgina lenaica* Lerm.) как нижнекембрийский (ленский ярус). Доломиты р. Мундуйки отличаются от пород костинской свиты более темными районами лишь большей насыщенностью рассеянной органикой, что обусловило более темный их цвет и керосиновый запах при трении. Мощность 190 м; они, по-видимому, согласно (контакт задернован) перекрываются 10-метровой толщей переслаивающихся пестроцветных тонко- и среднезернистых, нередко глинистых и известковистых доломитов и преимущественно серых массивных известняков. Эти отложения выходят на дневную поверхность в среднем течении р. Мундуйки, слагая присводовую часть северо-западного крыла Курейской антиклинали, и в верхнем течении р. Мундуйки, залегая в сброшенной периклинальной части Курейско-Шорихинского вала. Никаких фаунистических остатков в этих отложениях не обнаружено.

На пестроцветной известняково-доломитовой толще совершенно согласно залегают сероцветные массивные, в отдельных горизонтах водорослевые, известняки с прослоями серых, зеленовато-серых, розоватых и светло-лиловых доломитизированных известняков, глинистых доломитов и доломитов. Эти породы обнажаются в нижнем течении р. Мундуйки, по обоим берегам р. Курейки, ниже и выше р. Пелядки и в нижнем течении последней, образуя погруженную часть свода и присводовые части Курейской антиклинали. На правом берегу р. Курейки, в 3 км ниже устья р. Пелядки, в средних горизонтах данной, преимущественно известняковой, толщи были найдены А. Ф. Абушек и В. И. Драгуновым обломки трилобитов, из которых Е. Чернышевой определены *Koldinia* sp., *Pterocephalina* sp. и *Kuraspis*

obscurus gen et sp. n. Указанные формы пока не позволяют однозначно решить вопрос об отнесении вмещающих их слоев к верхнему кембрию или нижнему ордовика.

Однако О. И. Никифоровой (1) и А. Ф. Абушек описываемые отложения в Курейском разрезе датируются как нижнеордовикские, и только нижняя пачка мощностью 50—85 м предположительно считается по возрасту переходной от верхнего кембрия к нижнему ордовика. Вместе с тем, верхнюю часть известняковой толщи В. И. Драгунов относит, несомненно,

к усть-кутскому ярусу нижнего ордовика, поскольку литологически аналогичной толще в разрезе на р. Лейней А. А. Высоцким были найдены брахиоподы *Finkelburgia* sp.

Фауна трилобитов хорошей сохранности собрана нами почти по всему разрезу 260-метровой толщи известняков в обнажениях по обоим берегам р. Курейки, ниже устья р. Пелядки и в нижнем течении р. Мундуйки. Из верхних горизонтов толщи известняков А. В. Розовой определены в большом количестве представители рода *Kingstonia* Walcott и единичные экземпляры рода *Pseudagnostus* Jaekel, характерные для верхнего кембрия.

Более чем из 50 видов рода *Kingstonia*, известных настоящее время, один вид (*K. antiqua* Tchern.) определен в отложениях среднего

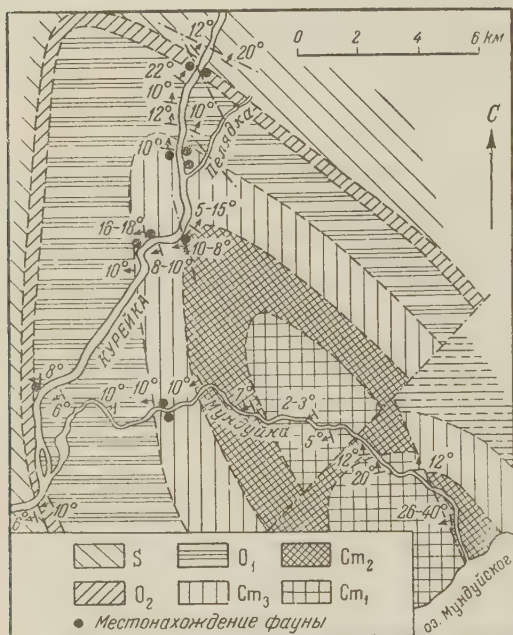


Рис. 1. Геологическая карта среднего течения рр. Курейки и Мундуйки

кембрия Восточной Сибири (2), а все остальные являются типичными представителями верхнекембрийской фауны Америки, Китая, Саяно-Алтайской области, Казахстана.

Из средних и нижних горизонтов толщи известняков А. В. Розовой определены формы, близкие следующим родам: *Kingstonia* Walcott, *Obrucheviaspis* Ivshin, *Aphelaspis* Resser, *Acrocephalaspis* Ivshin, *Tatulaspis* Ivshin и *Kujandina* Ivshin, характеризующим среднюю часть и нижнюю половину верхнего кембрия.

В верхней части толщи найдена фауна очень мелких брахиопод, преимущественно представители рода *Finkelburgia* Walcott (определены Н. П. Кулькова). Впервые этот род и его типичный вид были установлены в верхнекембрийской формации Тремпиле (Trempealeau) Северной Америки, позднее многие виды рода *Finkelburgia* были описаны из нижнеордовикских отложений (3). Следовательно, наличие *Finkelburgia* sp. не доказывает нижнеордовикского возраста вмещающих пород, тем более, что собранные нами раковины имеют малые размеры, а это характерно для древних (кембрийских) представителей данного рода (3). Немую пестроцветную толщу известняков и доломитов, подстилающую известняки с верхнекембрийской фауной трилобитов, мы пока полностью относим к среднему кембрию. Нижняя граница верхнекембрийских отложений проводится пока условно по основанию первого фаунистически охарактеризованного горизонта известняков.

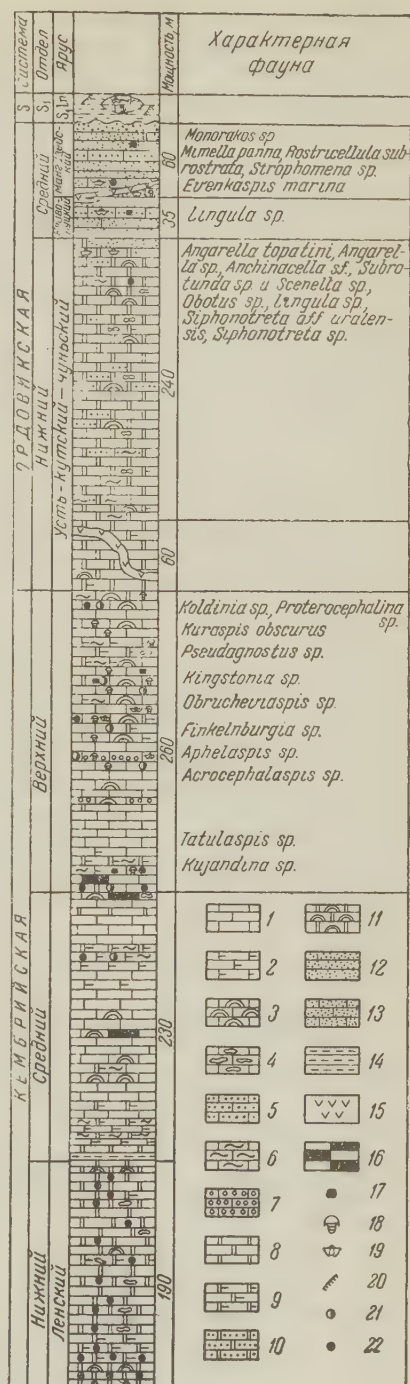


На верхнекембрийских известняках с постепенными переходами залегает 300-метровая толща доломитов. Почти непрерывно ее разрез наблюдаются по обоим берегам р. Курейки, выше устья р. Пелядки и в нижнем течении последней в пределах северо-восточного крыла Курейской антиклинали. На юго-западном крыле этой структуры доломиты вскрыты лишь в отдельных разрозненных обнажениях по берегам р. Курейки, выше устья Мундуйки, и в нижнем течении последней.

По литологическим признакам толща доломитов разделяется на две неравные по объему части. Нижняя часть толщи мощностью до 60 м характеризуется более или менее выдержанными серыми, светло-серыми и лиловато-розовыми тонами окраски более однородным доломитовым составом с незначительными примесями терригенного материала. Фауна в данной пачке доломитов не найдена. Верхняя часть толщи мощностью до 240 м представлена перемежающимися розоватыми, светло-розовыми до белых, лиловатыми и зеленоватыми доломитами со значительной примесью глинисто-алевритистого песчанистого материала. В верхних горизонтах пестроцветных доломитов Ф. Абушек были встречены *Angarella* sp., *Arhinacella* cf. *subratunda* Br. et Scof. и *Scenella* sp., являющиеся наиболее характерными для чуньинского яруса нижнего ордовика Сибирской платформы.

Собранная нами из этих горизонтов фауна, кроме указанных форм, по определению Н. П. Кулькова, содержит *Obolus* sp., *Lingula* sp., *Angarella*

рис. 2. Сводная стратиграфическая колонка кембрийско-ордовикских отложений бассейна Курейки. 1 — известняки, 2 — доломитизированные известняки, 3 — водорослевые известняки, 4 — кавернозные известняки, 5 — песчаные известняки, 6 — глинистые известняки, 7 — оолитовые известняки, 8 — доломиты, 9 — известковистые доломиты, 10 — песчаные доломиты, 11 — водорослевые доломиты, 12 — песчаники, 13 — известковистые песчаники, 14 — аргиллиты и глинистые сланцы, 15 — траппы, 16 — закированные породы, 17 — пирит, 18 — трилобиты, 19 — брахиоподы, 20 — граптолиты, 21 — отдельные включения твердого и мелкого битума, 22 — битум рассеянный



*topatini* Assat., *Siphonotreta* aff. *uralensis* Lerm. и *Siphonotreta* sp., характеризующие также верхнюю половину нижнего ордовика.

Следовательно, толща доломитов, охарактеризованная в верхних го-

ризонтах брахиоподами верхов нижнего ордовика и согласно перекрывающая фаунистически охарактеризованные верхнекембрийские известняки включает не только чуньский ярус, как считал В. И. Драгунов, но и усть-кутский.

До получения более полных фаунистических данных разделить доломитовую толщу нижнего ордовика на усть-кутский и чуньский ярусы в Курейском разрезе не представляется возможным.

Выше пестроцветных доломитов чуньского яруса согласно залегает почти 100-метровая толща серых, преимущественно кварцевых песчаников, нижняя часть которой, мощностью 35 м, содержит только *Lingula* sp. Выше 35-метровой пачки имеется несколько горизонтов темно-серых песчаников с обильной фауной брахиопод, реже моллюсков, мшанок и трилобитов. Из сборов из данных горизонтов Н. П. Кульковым определены в массовом количестве *Mimella panna* Andr., *Rostricellula subrostrata* Nikif., *Strophomena* sp. II Andr. и *Evenkaspis marina* Kram., характерные для мангазеевского яруса среднего ордовика.

Фауны, указывающей на криволуцкий ярус среднего ордовика, в Курейском разрезе не найдено; криволуцкому ярусу здесь должна соответствовать нижняя 35-метровая пачка песчаников, залегающая выше фаунистически охарактеризованных доломитов чуньского яруса и ниже пестрого (снизу) горизонта песчаников с фауной мангазеевского яруса.

По мнению О. И. Никифоровой, А. Ф. Абушек и В. И. Драгунова, песчаники среднего ордовика в бассейне р. Курейки залегают на подстилающих пестроцветных доломитах чуньского яруса с размывом. А. Ф. Абушек считает, что перерыв был значительный, в результате чего из разреза выпадает криволуцкий ярус среднего ордовика. В действительности в пределах юго-западного крыла Курейской антиклинали на правом берегу р. Курейки, в 2 км выше устья р. Мундуйки, непосредственно в обнажении видны постепенные переходы от чуньских доломитов к криволуцким песчаникам. В верхней (стратиграфически) части обнажения среди глинисто-песчаных пестроцветных доломитов нижнего ордовика сначала появляются прослои доломитизированных песчаников, которые выше по разрезу, замещая доломиты, переходят в светло-серые и буроватые мелкозернистые, преимущественно кварцевые песчаники среднего ордовика. В пределах северо-восточного крыла антиклинали выходы чуньских и криволуцких песчаников разделены закрытым промежутком, под которым скрыта пачка переходных пород.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие заключения:

1. Преимущественно сероцветную известняковую толщу, ранее относимую к нижнему ордовика, на основании новых фаунистических находок следует относить к верхнему кембрию.

2. Вышележащие отложения, вплоть до среднеордовикских терригенных горизонтов, соответствуют усть-кутскому и чуньскому ярусам нижнего ордовика.

3. Граница между отложениями нижнего и среднего ордовика не несет следов размыва.

Сибирский научно-исследовательский  
институт геологии, геофизики  
и минерального сырья  
г. Новосибирск

Поступило  
27 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. И. Никифорова, Матер. ВСЕГЕИ, Нов. сер., в. 7, 50 (1955). <sup>2</sup> Н. Е. Ченнышева, Среднекембрийские трилобиты Восточной Сибири, М., 1953, стр. 6.  
<sup>3</sup> E. O. Ulrich, G. A. Cooper, Ozarkian and Canadian Brachiopoda, Geol. Soc. Am. Spec. Papers, № 13, 1938, p. 132.

Э. И. РАВСКИЙ

## К СТРАТИГРАФИИ ТРЕТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮГА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком А. Л. Янишиным 9 II 1959)

Среди серии послепалеозойских континентальных отложений юга Сибирской платформы отложения третичной системы не имеют широкого распространения. Однако для решения ряда вопросов прикладного характера, связанных с выявлением и оценкой месторождений бокситов и огнеупорных глин, древних россыпей алмазов и титановых минералов, стратиграфия третичных образований и история геологического развития в третичном периоде имеют существенное значение.

Третичные отложения в рассматриваемой области выделяли еще И. Д. Черный<sup>(1)</sup> и К. И. Богданович<sup>(2)</sup>. С критикой представлений последнего печати выступали Ю. А. Жемчужников<sup>(3)</sup> и М. М. Одинцов<sup>(4)</sup>. В последние годы появились работы, полностью или частично посвященные третичным отложениям<sup>(5, 12, 13, 9, 17, 11)</sup>

Цельного представления о стратиграфии третичных отложений юга Сибирской платформы все же еще не существует. Совокупность имеющихся в настоящее время данных позволяет остановиться на такой схеме из возрастного разделения: 1) элювиальные образования древней коры выветривания (верхний мел — палеоген); 2) аллювиальные и озерные продукты переотложения древней коры выветривания — ользонская свита (олигоцен — миоцен); 3) карбонатные озерные отложения — баяндайская свита (средний или верхний миоцен); 4) песчано-галечные отложения древних долин Ангара-Ленского междуречья — мензурская свита (верхний плиоцен). Элювиальные образования древней коры выветривания залегают в основании самых древних кайнозойских отложений. От размыва они сохранились в настоящее время на равнинных междуречных пространствах, на абсолютных высотах 400—650 м.

Образования древней коры выветривания прослежены сейчас на самых разнообразных палеозойских и мезозойских породах. Терригенные отложения полимиктового состава в зоне коры выветривания характеризуются заметным преобладанием устойчивых по отношению к выветриванию компонентов, наличием реликтов гравия и гальки, замещенных каолиноподобными глинами, резким обеднением минералогического спектра шлихов, полным эпигенетическим ожелезнением. Породы, первично состоявшие из высокоустойчивых минералов (кварциты, кварцитовидные песчаники) выветриваются в тонкую пыль — маршаллит. Установленная мощность древней коры выветривания достигает 50—60 м.

Рассматриваемые образования развиты на самых высоких горизонтах мезозоя — отложениях так называемой линденской свиты, надежно отнесенных по флоре к датскому ярусу мела (В. А. Вахрамеев и Ю. М. Пущаевский<sup>(4)</sup>) и на одновозрастных им породах сымской свиты (И. Н. Лебедев и др.). Древняя кора выветривания широко развита также на юрских отложениях бассейнов Нижней и Подкаменной Тунгусок и Ангары. Нижняя возрастная граница ее четко определяется самым концом мела. Верхняя граница менее определена. Отложения верхнего олигоцена — миоцена,



перекрывающие образования древней коры выветривания на о. Ольхон (и Байкале), уже не затронуты выветриванием. Итак, эпоха образования древней коры выветривания в основном падает на нижний и средний палеоген.

Изучение более высоких горизонтов кайнозоя позволяет с уверенностью говорить об отсутствии на них коры выветривания, сравнимой с описанной.

Аллювиальные и озерные продукты переложения древней коры выветривания (ользоская свита) известны во многих местах юга Сибирской платформы. Это отложения гидрографической сети, не совпадающей с современной, и осадки озерного генезиса и выполняют небольшие тектонические впадины, генетически, по-видимому, связанные с впадиной Байкала.

Озерная фация свиты выделена и в толще кайнозойских отложений Ангара-Ленского междуречья Н. А. Логачевым<sup>(11)</sup>. Здесь ее отложения вскрыты в нескольких пунктах буровыми скважинами и наблюдались (впервые А. Ф. Китайником) в береговых обнажениях о. Ольхон и оз. Байкал.

Свита представлена песчано-глинистыми отложениями. Разрез носит характер переслаивания уплотненной, плитчатой темно-серой или зеленоватой глины с мелким песком такой же окраски, иногда сцементированной глиной в слабый песчаник. В них рассеяны обугленные остатки растительности, а в скважине у с. Ользоны, в интервале 156—180 м, зафиксирован пласт бурого угля. Как общий литологический состав отложений данной свиты, так и ее положение в разрезе кайнозоя и в особенности наличие бурь углей позволяют отождествлять ее с третичными угленосными отложениями соседних районов Прибайкалья и Енисейского края.

Отложения аллювиальной фации приурочены к сохранившимся и современным междуречьям (абсолютные высоты 400—600 м) фрагмента древней гидросети. Эти отложения отличаются светлой, иногда яркой и пестрой окраской. В петрографическом составе крупнообломочного материала резко преобладают устойчивые против выветривания породы: кварц, кварцит, кремнь, хотя наряду с ними встречаются местные разновидности песчаников, известняков, мергелей. Такое же сочетание весьма стойких минералов с небольшой примесью совершенно «свежих» зерен свойственно и шлихам. Обломочный материал связан песчаным или каолиновым глинистым материалом. Следов выветривания *in situ* вся толща не несет. Ее мощность, по наблюдениям на средней Ангаре и в среднем течении Оки, 2—10 м.

Сходные отложения широко развиты и в бассейне р. Виллой (М. Н. Алексеев). Спорово-пыльцевые спектры, выделенные из ользонского разреза и разреза у зал. Тогай на Ольхоне, оказались в общих чертах сходными между собою и со спектрами, которыми охарактеризованы упомянутые аллювиальные отложения современных междуречий в Виллойской впадине. Все эти спектры свидетельствуют о распространении во время накопления осадков свиты хвойно-широколиственных листопадных лесов «тургайского» типа, в которых еще существовали такие субтропические формы, как *Murta-seae*, *Liquidambar*, *Magnolia*, *Rhus*. Таким образом, вопрос о геологическом возрасте ользонской свиты сводится к представлению о времени формирования, развития и деградации тургайской флоры.

А. Н. Криштофович<sup>(8)</sup> установил существование тургайской флоры в Восточной Азии, Северном Казахстане и Северо-Западной Америке, начиная с палеоцена, но отметил, что в это время она еще наследовала многие элементы мелового периода и лишь в олигоцене, путем автохтонной перестройки, приобрела присущие ей специфические черты.

В кайнозойском разрезе северного Приаралья и Павлодарского Прииртышья, могущих сейчас служить стратиграфическими эталонами, типичная тургайская флора, включающая лишь отдельные незначительные субтропические элементы, по заключению Е. Д. Заклинской<sup>(7)</sup>, характерна для чиликтинской и чаграйской свит, принадлежащих среднему и верхнему олигоцену. Угленосная бельская свита Енисейского края, прекрас-

характеризованная спорово-пыльцевыми спектрами и некоторыми макро-рассилиями, по мнению К. В. Боголепова<sup>(3)</sup>, также принадлежит среднему верхнему олигоцену. Поэтому сейчас не имеется оснований ограничивать время образования ользонской свиты миоценом, как это делают без должной аргументации некоторые геологи и палинологи. Необходимо считать, как об этом ранее писал И. В. Палибин<sup>(16)</sup>, что угленосные отложения Прибайкалья начали формироваться еще в верхнем (а может быть даже в среднем) олигоцене. Большая мощность свиты позволяет предполагать, что отложение продолжалось и в миоцене. Об этом же свидетельствует постепенность перехода пород ользонской свиты в отложения баяндайской свиты, которая по всем данным относится к среднему или верхнему миоцену.

Геологический возраст ользонской свиты, в свете имеющихся данных, следует определять как верхний олигоцен — миоцен.

Баяндайская свита образована почти исключительно карбонатными породами: пресноводными известняками, известковистыми туфами, мергелями, частично перемежающимися с карбонатными глинами.

Изучением этих отложений занимались Е. В. Павловский и Н. В. Фролова<sup>(15)</sup>, А. С. Кульчицкий<sup>(9)</sup>, Н. А. Логачев<sup>(11)</sup> и автор. Фауну моллюсков изучал Г. Г. Мартинсон<sup>(12,13)</sup>.

Значительная мощность карбонатных отложений, достигающая 40—50 м, разнообразный литологический состав, возможность четкого ограничения подошвы и кровли, а также определенная фаунистическая характеристика делают необходимым обособление их в отдельную, местную свиту. Озерное происхождение осадков баяндайской свиты, очевидно, признается всеми.

Из числа собранных в карбонатных отложениях моллюсков Г. Г. Мартинсон определил 14 видов пресноводных и 6 наземных форм гастропод. Пресноводных форм он признал тождественными с плиоценовыми моллюсками Монголии и Северного Китая. Это *Planorbis youngi* Ping, *Hippeutis minutus* (Ping), *Giraulus keideri* Schl., *Rodix grabaui* (Ping), *R. teilhardi* (Ping), *Bithinia cholnokiformis*, на основании чего определил возраст баяндайской свиты плиоценом.

Такое заключение стало общепризнанным, однако оно не может считаться спорным. Достаточно отметить, что возраст некоторых свит Монголии и Китая, принимаемых Г. Г. Мартинсоном за стратиграфический эталон плиоцена, не установлен достаточно точно. Так, совместное нахождение в Хунгуре (Монголия) моллюска *Planorbis youngi* Ping с остатками раннего мастодонта *Platibeladon* указывает отнюдь не на плиоценовый возраст вмещающих отложений, так как, судя по сводке Осборна<sup>(20)</sup>, *Platibeladon* — типичная миоценовая форма и среди отложений плиоцена не известна.

Вряд ли могут считаться руководящими формами плиоцена также *Giraulus keideri* Schl., *Radix grabaui* и *R. teilhardi*, которых Пинг<sup>(24)</sup> перечисляет среди плиоценовых моллюсков Северного Китая. Ли Сы-гуан<sup>(10)</sup>, рассматривая разрезы третичных отложений Северного Шенси, указывает, что ископаемые моллюски, в том числе и упомянутых Г. Г. Мартинсоном видов, встречаются в двух горизонтах, верхний из которых богато охарактеризован остатками млекопитающих нинхэванского комплекса, и, следовательно, должен относиться к эоплейстоцену, а нижний залегает под красочетными глинами с фауной гиппариона. Этот нижний горизонт выражен карбонатными отложениями, сходными с породами баяндайской свиты и, по свидетельству Ли Сы-гуана, принимается многими китайскими геологами за стратиграфическую единицу доплиоценового возраста.

В Туве карбонатные третичные отложения Убсунурской впадины, описываясь на данных Л. Д. Шорыгиной<sup>(18)</sup>, охарактеризованы более разнообразными, чем в Прибайкалье, группами ископаемых организмов. Острады среди них, по заключению Л. И. Галеевой и Г. Ф. Шнейдер, имеют мио-плиоценовый облик, а пелециподы, по Г. Ф. Лунгерсгаузену, дают указание на возможность сопоставления заключающих их слоев с неотическими отложениями Причерноморья. Последнему выводу не противоречит



находка в мергелях остатков гиппариона (*Hipparion* sp.), который, судя по работам Е. И. Беляевой<sup>(1)</sup> и В. И. Громовой<sup>(5)</sup>, появился в Азиатской части СССР, а также в Индии и Бирме уже в верхнем миоцене.

Приведенных данных достаточно для признания за карбонатными отложениями баяндайской свиты доплиоценового возраста. Соотношение олигоцен-миоценовой ользонской свитой, с которой она связана постепенным переходом, и аналогии с подобными отложениями Тувы и Северного Китая позволяют говорить о средне- или верхнем миоценовом времени ее образования.

Манзурская свита выражена хорошо слоистыми светлыми желтыми или охристыми песками с подчиненными им галечниками и глинами. Эти породы аллювиального генезиса выполняют в области юга Ангары Ленского междуречья древние долины, выработанные в породах палеозоя и частично в образованиях ользонской и баяндайской свит и имеют мощность 100—110 м. Отложения манзурской свиты описаны в работах Е. В. Павловского, А. С. Кульчицкого, Н. А. Логачева и Э. И. Равского. Первые два автора считали их древнечетвертичными. Н. А. Логачев более правильно датировал их плиоценом. Действительно, послеплиоценовый возраст свиты вытекает из того факта, что она перекрывает угленосные осадки ользонской свиты и прислонена к средне- или верхнемиоценовым отложениям баяндайской свиты. Дочетвертичный (в традиционном понимании объема четвертичного периода) возраст манзурской свиты следует из особенностей литологического состава ее пород, отличающихся осветленным характером, местами обожренностью, наличием прослоев белых глин, образованных минералами коры выветривания. Кроме того, в ряде мест (у сс. Манзурка, Казейран и др.) пески и галечники свиты затронуты красноцветной корой выветривания, которая в условиях юга Восточной Сибири сформировалась в конце плиоцена — в эоплейстоцене<sup>(3, 17)</sup>.

Из изложенного очевидно, что единственно возможным является отнесение манзурской свиты к плиоцену. Имеются данные, как правильно отметил Н. А. Логачев<sup>(1)</sup>, указывающие, что с манзурской свитой и ее вероятными аналогами во внутриворонных впадинах Прибайкалья связан новый цикл тектонического развития области и, следует добавить, новая фаза в истории развития растительности и животного мира. Возможно, по поводу описываемых отложений следует проводить нижнюю границу антропогенной системы. В рамках старой таксономии манзурская свита, наиболее вероятно, может быть датирована верхним плиоценом.

Кроме описанных, к третичным образованиям относятся отложения древнейших надпойменных террас современной речной системы.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
5 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. И. Беляева, Материалы к характеристике верхнетретичной фауны млекопитающих Северо-Западной Монголии, Изд. АН СССР, 1937. <sup>2</sup> К. И. Богданов, Геол. исследов. по линии Сибирск. жел. дор., СПб., 1896. <sup>3</sup> К. В. Боголепов, Тр. Межд. совещ. по стратиграф. Сибири, 1957. <sup>4</sup> В. А. Вахрамеев, Ю. М. Пашаровский, Вopr. геол. Азии, 1, 1954. <sup>5</sup> В. И. Громова, Тр. Палеонтол. инст., 36, 1952. <sup>6</sup> Ю. А. Жемчужников, Изв. Геол. ком., 43, № 10 (1924). <sup>7</sup> Е. Д. Зюбинская, Тр. Геол. инст., в. 6, 1958. <sup>8</sup> А. Н. Криштофович, Вopr. геол. Азии, 2, 1955. <sup>9</sup> А. С. Кульчицкий, Матер. по геол. и полезн. ископ. Вост. Сибири, в. 1 (XXII), 1957. <sup>10</sup> Ли Сы-гуан, Геол. Китая, 1952. <sup>11</sup> Н. А. Логачев, Тр. Вост.-Сиб. филиала АН СССР, в. 14, сер. геол., 1958. <sup>12</sup> Г. Г. Мартинсон, ДАН, 67, № 2 (1949). <sup>13</sup> Г. Г. Мартинсон, Тр. Байкальск. лимнол. станц., 1, 1954. <sup>14</sup> М. М. Одинцов, Сов. геол., 8, № 11 (1938). <sup>15</sup> Е. В. Павловский, Н. В. Фролова, Очерки по геол. Сибири, в. 18, 1955. <sup>16</sup> И. В. Палибин, Тр. Нефт. геол.-разв. инст., сер. А, в. 76, 1936. <sup>17</sup> Э. И. Равский, М. Н. Алексеев, Н. С. Чеботарева, Тр. Межд. совещ. по стратиграф. Сибири, 1957. <sup>18</sup> Л. Д. Шергина, Тр. Межд. совещ. по стратиграфии Сибири, 1957. <sup>19</sup> И. Д. Черский, Зап. Акад. наук, СПб., прилож. № 2 к т. 19, 1888. <sup>20</sup> H. F. Osborn, Proboscidea, Monograph of the Discovery, Evolution, Migration and Extinction of World, 1, Mast., 1933. <sup>21</sup> Ch. P i n g, Paleontologica Sinica, Ser. B, 6, 1931. <sup>22</sup> Ch. P i n g, Bull. Geol. Soc. China, 10 (1931).



Е. А. РЕЙТЛИНГЕР

ФОРАМИНИФЕРЫ ПОГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ДЕВОНА И КАРБОНА  
ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 28 II 1959)

В 1938 г. пограничные слои девона и карбона Центрального Казахстана получили первую характеристику по фораминиферам. В статье В. Н. Креговникова и Д. М. Раузер-Черноусовой<sup>(3)</sup> было указано на присутствие в зоне этрень, установленной по брахиоподам, своеобразных фораминифер, распространенных также в слоях этрень Южного Урала и в хованских слоях района Сызрани. В 1948 г. фораминиферы этренских отложений были описаны Д. М. Раузер-Черноусовой<sup>(9)</sup> как *Endothyra communis*, *End. primaeva* и *Quasiendothyra kobeitusana*.

Более разнообразный комплекс фораминифер приводится Н. С. Лебедевой<sup>(4)</sup> из слоев этрень Тенизской впадины; кроме видов, установленных Д. М. Раузер-Черноусовой, Н. С. Лебедева описывает 7 новых видов и разновидностей и 2 новых рода эндотирид.

В настоящее время возможность выделения слоев этрень в Центральном Казахстане некоторыми авторами ставится под сомнение. В частности, в работах Н. В. Литвинович и М. В. Мартыновой<sup>(5)</sup>, Э. М. Падве и А. А. Соколовой<sup>(7)</sup> и М. В. Мартыновой<sup>(6)</sup> слои этрень не выделяются.

Наиболее дробная схема пограничных слоев девона и карбона для западной части Центрального Казахстана дается М. В. Мартыновой<sup>(6)</sup>. Выше сульфидеровых слоев в фамене М. В. Мартынова устанавливает каракингирские слои с фауной брахиопод *Cyrtospirifer talassicus* (Vas), *C. curan* Nal., *Plicatifera* aff. *niger* (Cöss.) и др. Доломитовая фация верхней части каракингирских слоев, характеризующая обедненным комплексом брахиопод группы *Cyrtospirifer semisbugensis*, выделяется М. В. Мартыновой как устькарагандинские слои. К основанию турнейского яруса М. В. Мартынова относит тогузкульские слои, характеризующиеся частыми *Cyrtospirifer dada* Nal., но отмечает, что комплекс брахиопод данных слоев более близок к девону, чем к карбону.

Фораминиферы изучались нами наиболее подробно по разрезу р. Каракингир, при устье р. Караганды. Этот разрез выражен в карбонатных фациях, отличается полнотой отложений и большими их мощностями (фамен-изы турне, около 2 км); он мог бы служить эталонным для западной части Центрального Казахстана. Изучение фораминифер проводилось в тесном сотрудничестве с М. В. Мартыновой, изучавшей фауну брахиопод.

Ниже мы рассмотрим распределение фораминифер по разрезу, придерживаясь схемы М. В. Мартыновой 1958 г. (см. рис. 1).

Сульфидеро-вые слои. Серые, обычно комковатые массивные известняки, с прослоями, обогащенными фауной брахиопод, кораллов, мшанок. Общая мощность ~ 800 м. По микроскопическим данным, в нижней части сульфидеровых слоев преобладают крупнозернистые детритусовые разности, среди которых особенно часты криноидные. В верхней части сульфидеровых слоев развиты преимущественно шламмовые и мелкодетритусовые разности известняков.

Фораминиферы в сульфидеровых слоях встречаются очень редко и приурочены главным образом к их верхней части. По-видимому, большая скорость накопления и грубость осадка мешала развитию донных фораминифер в раннесульфидеровое время. Определены преимущественно мелкие однокамерные формы: *Vicinesphaera parva* Reitl., *V. squalida* Antr., *Parathuramina cushmani* var. *minima* Antr., *Bisphaera minima* Lip.,



**К а р а к и н г и р с к и е   с л о и .** Серые и темно-серые массивные или плитчатые комковатые известняки (комковатые преимущественно в нижней половине). Мощность около 300 м. По микроскопическим исследованиям, нижней части каракингирских слоев наибольшего развития достигают детритусовые и шламмовые известняки с пелитоморфным цементом. Для верхней части характерны «водорослевые» детритусовые разности (скопление светлых кальцитовых трубочек с гладкой или шероховатой поверхностью, иногда с перегородками). В средней части наблюдаются прослои сгустково-комковатых известняков, для которых характерна грануляция и присутствие сгустков гирванелл.

В каракингирское время продолжает существовать большинство видов фораминифер, встреченных ниже, однако общий комплекс существенно обогатывается развитием септагломоспиранелл группы *Septaglomospiranella primaeva* (Raus.), количество и размеры которых быстро возрастают снизу вверх. Наиболее часты в каракингирских слоях септагломоспиранеллы, отличающиеся от типичной *S. primaeva* (Raus.) более мелкими размерами, меньшим числом оборотов и камер ( $1\frac{1}{2}$  оборота, 3—4 камеры) и относительно толстой зернистой стенкой (*S. primaeva* var. *nana* var. n.). Типичные *S. primaeva* появляются в верхней части каракингирских слоев. Общее число фораминифер как однокамерных, так и более высокоорганизованных вверх по разрезу быстро увеличивается. Определены *Uvicinesphaera parva* Reitl., *V. squalida* Antr., *Parathurammina cushmani* var. *minima* Antr., *Bisphaera minima* Lip., *B. malevkensis* Bir., *Septaglomospiranella primaeva* var. *nana* var. n., *S. primaeva* (Raus.) и др.

Интересно отметить, что *Septaglomospiranella grozdilovae* Pojar. msc., описанная Б. В. Поярковым<sup>(8)</sup>, из  $D_2^{3c}$  западных отрогов Тянь-Шаня очень близка к септагломоспиранеллам группы *S. primaeva*, распространенным в каракингирских слоях. Это свидетельствует о сходстве фауны фораминифер Казахской и Средне-Азиатской областей в это время. По сравнению с Уральской областью, в Центральном Казахстане в фауне фораминифер, по-видимому, наблюдается запаздывание развития квазиэндогит группы *Quasiendothya communis*, отмечающейся на Урале уже с зоны *Prolobites*, т. е. примерно с основания сульфидеровых слоев.

**У с т ь к а р а г а н д и н с к и е   с л о и .** Темно-серые, серые плитчатые, часто доломитизированные известняки и доломиты с обильными крупными кремневыми конкрециями серого и черного цвета. В верхней части распространены прослои черных искристых доломитов. Макрофауна встречается редко и плохой сохранности. Мощность около 200 м.

Под микроскопом известняки устькарагандинских слоев чаще всего сильно перекристаллизованы, разномзернисты, с редкими органическими остатками плохой сохранности, только в верхней части отмечаются прослои шламмовых известняков с обильными фораминиферами. С основания устькарагандинских слоев в разрезе появляются квазиэндогиты группы *Quasiendothya communis*, число их особей и степень организации быстро возрастают вверх по разрезу. В верхней части устькарагандинских слоев они становятся частыми, и среди них преобладает разновидность *Q. communis* var. *regularis* (Lip.), а также появляются формы типа *Q. kobeitusana* Raus., но без лучистого слоя. К частым квазиэндогитам группы *Q. communis* присоединяются также своеобразные разновидности *Septaglomospiranella primaeva* (Raus.) и септатурнееллы, несколько сходные с *Septatourayella potensa* Durk. msc. Опубликованные в настоящее время данные по миссисипским фораминиферам Кордильер Сев. Америки<sup>(11)</sup> позволяют говорить о вероятном тождестве некоторых американских *Granuliferella granulosa* Zeller (киндерхук) и септагломоспиранелл группы *S. primaeva* (Raus.).

**Т о г у з к у н ь с к и е   с л о и .** Серые и светло-серые, нередко доломитизированные, обычно зернистые известняки с прослоями доломитов, имеющих преимущественное развитие в нижней части. Характерны конкреции кремней серого цвета. Мощность около 150 м.



Микроскопически известняки представлены главным образом детритовыми разностями, прослоями, переполненными фораминиферами (преимущественно эндотиридами).

Комплекс фораминифер тогузкуньских слоев очень своеобразен, здесь большего развития достигают местные подвиды и разновидности фораминифер, пока не известные в других районах или представленные слабо. Основное развитие здесь получает группа *Quasiendothyra mirabilis* Tchern. *Q. kopensis* (Leb.). Большинство квазиэндотир имеет крупные размеры, толстую стенку, состоящую преимущественно из внутреннего стекловато-лущистого слоя, ситовидную апертуру и тенденцию к выпрямлению (формы типа *Klubovella Lebedeva*, но с однорядным продолжением и ситовидным устьем). Интересно, что тенденция к выпрямлению и образованию ситовидного устья отмечается и у септагломоспиранелл.

В настоящее время работами Виноградова (<sup>1</sup>), Ковальского (<sup>2</sup>) и др. показана большая роль рассеянных элементов для жизни организмов, причем установлено, что избыток последних может вести к резким изменениям в организме, к образованию новых подвидов, разновидностей и мутаций или даже к вымиранию. Возможно, своеобразие тогузкуньского комплекса фораминифер связано с обогащением древних бассейнов того времени продуктами вулканической деятельности, в частности ионами марганца (<sup>10</sup>). Как известно, образование основных железо-марганцевых месторождений Центрального Казахстана связано с пограничными слоями девона и карбона.

Выше тогузкуньских слоев, в основании кассинских слоев, выделяются слои с частыми *Cyrtospirifer sibiricus* (Leb.), представленные сильно доломитизированными светлыми зернистыми известняками. Фораминиферы в этих слоях редки и однообразны. Определены однокамерные формы и редкие мелкие *Quasiendothyra ex gr. communis* (Raus.).

Выше слоев с *C. sibiricus*, в самой верхней части Каракингирского разреза, прослеживается пачка около 20 м мелкообломочных и оолитовых известняков, постепенно переходящих в серые плитчатые, окремненные известняки без макрофауны. Встреченные здесь микроскопические органические остатки представлены почти исключительно однокамерными фораминиферами (паратурамминами и вицинесферами) и сферами неясного происхождения, образующими прослоями специфические «сферовые разности».

Сравнивая распределение брахиопод и фораминифер в слоях этрень, по данным В. Н. Крестовникова и Д. М. Раузер-Черноусовой (<sup>3,9</sup>), с таковым в разрезе Кара-Кингир, можно полагать, что объему этрень в последнем могут отвечать устькарагандинские слои (может быть, только их верхняя часть), тогузкуньские слои и, возможно, слои с *Cyrtospirifer sibiricus* (согласно М. В. Мартыновой (<sup>6</sup>), *C. sibiricus* (Leb.), возможно, тождествен *C. julii* Dehee). Следует отметить, что появление первых элементов новой фауны фораминифер и брахиопод в разрезе Кара-Кингир примерно совпадает с основанием каракингирских слоев (*Septaglomospiranella*, *Plicatifer aff. niger* (Göss.) и др.). Наиболее резкое изменение комплекса фораминифер наблюдается в кровле слоев с частыми *C. sibiricus*.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
24 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Виноградова, Рассеянные элементы в жизни животных и растений. Изд. АН СССР, сборн. 7—28, 1952. <sup>2</sup> В. В. Ковальский, Природа, № 4 (1954). <sup>3</sup> В. Н. Крестовников, Д. М. Раузер-Черноусова, ДАН, 20, № 7—8 (1938). <sup>4</sup> Н. С. Лебедева, Микрофауна СССР, сборн. VIII, 1956. <sup>5</sup> Н. В. Литвинович, М. В. Мартынова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 9 (1957). <sup>6</sup> М. В. Мартынова, Стратиграфия и брахиоподы фаменского яруса западной части Центрального Казахстана, Автореферат диссертации, МГУ, 1958. <sup>7</sup> Э. М. Падве, Е. А. Соколова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 7, 98 (1956). <sup>8</sup> В. В. Поярков, Вест. Ленин. ун-та, № 12 (1957). <sup>9</sup> Д. М. Раузер-Черноусова, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 66, № 2, 1948. <sup>10</sup> Е. А. Соколова, Изв. АН СССР, сер. геол. № 5 (1958). <sup>11</sup> E. J. Zeller, J. Paleontol., 31, № 4 (1957).

П. В. ФЕДОРОВ

## О ЧАУДИНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ В РАЙОНЕ МЫСА ИДУКОПАС

(Представлено академиком Н. С. Шатским 23 III 1959)

Морские чаудинские отложения, содержащие типичную фауну моллюсков, известны в ограниченном числе мест.

Помимо их классического разреза на юге Керченского полуострова, они были установлены в Гурии<sup>(1)</sup>, на Таманском полуострове<sup>(6)</sup> и в Дарданеллах, у Галлиполи<sup>(1)</sup>.

Присутствие их на Кавказском побережье в районе Туапсе считалось весьма вероятным<sup>(2)</sup>. В Абхазии, на основании скудных палеонтологических данных и сопоставления с районом Гурии, к чаудинскому возмусту была отнесена самая высокая морская терраса высотой 100 м<sup>(3)</sup>.

При полевых работах летом 1958 г. нами, совместно с А. Р. Гелтнером, был обследован участок побережья в районе мыса Идукопас (западнее устья Пшады).

Здесь, на абразированной поверхности крутонаклонных пластов песчаников и мергелей флиша, залегают конгломераты. В низах это грубые прибрежные отложения, представленные галькой и окатанными глыбами подстилающих песчаников флиша, промежутки между которыми заполнены более мелкой галькой и детритом. Выше материал становится мельче и приобретает отчетливую слоистость. Это уже переслаивание галечникового конгломерата с прослоями и линзами известкового и ракушечного детрита. Характер слоистости чаще всего косой.

Все эти отложения весьма прочно сцементированы и обогащены углекислым кальцием. Мощность их 2—2,5 м.

В прослоях и линзах детритусовых известняков, как и в низах конгломератов, встречена следующая фауна моллюсков (обломки, отпечатки): *Didacna* cf. *rudis* Nal., *D. pseudocrassa* Pavl., *D.* cf. *Parvula* Nal., *D. tschaudae* Andrus., *D.* cf. *pleistopleura* Davit. (или близкие к ней формы), *Dreissena polymorpha* Pall., *Theodoxus* Pallasi Lindh., *Clessiniolasp.*

Приведенный комплекс фауны достаточно убедительно указывает на чаудинский (чаудинско-бакинский) возраст вмещающих осадков.

Абсолютная высота подошвы пласта (абразионной поверхности флиша) у берегового обрыва равна 42—43 м, а кровли — соответственно 45 м.

Поверх морских отложений залегает мощная толща пролювиально-делювиальных суглинков со щебнем. В низах этой толщи, мощностью 20—25 м, наблюдается некоторая сортировка материала и слоистость, что, вероятно, связано с определенным участием моря в самом начале накопления этой толщи.

Несмотря на мощный плащ континентальных накоплений, покрывающих и маскирующих морскую чаудинскую террасу, она отчетливо выражена в рельефе и образует хорошо заметную поверхность в поперечном профиле берега.

Абразионный характер чаудинской террасы свидетельствует об энергичном размыве берега морскими волнами и, следовательно, о волновом режиме того времени, близком к современному. Положение кровли морских от-

ложений у бровки террасы на высоте 45 м при ее ширине в несколько сот метров позволяет предполагать, что высота древней береговой линии равна ~ 50 м.

Таким образом, здесь чаудинская терраса в два раза ниже, чем к юго-востоку от Туапсе, в Абхазии и в Гурии, где она располагается на высоте 100—110 м. Интересно заметить, что несколько восточнее, между устьем р. Пшады и сел. Беттой, она лишь немного ниже, а именно — на террасе высотой 38—40 м развиты древнеэвксинские и регрессивно налегающие на них узунларские отложения. Древнеэвксинско-узунларская терраса к юго-востоку от Туапсе и в Абхазии также развита на высоте порядка 40 м. А разрывная терраса, в прибрежных осадках которой содержится только *Sa dium edule* L. и которая является собственно узунларской, развита западнее устья Пшады на высоте 30—35 м.

Следовательно, положение чаудинской террасы в районе мыса Идукопас на высоте 45—50 м связано с определенной структурной ступенью, отражающей переход зоны наибольшего воздымания западной части Большого Кавказа к зоне меньшего воздымания и затем к области погружения.

Такой же резкий скачок в высотах морских бакинской и хазарских террас отмечается и в восточной части Кавказа, между рр. Сулаком и Терском<sup>(5)</sup>.

Выдержанность чаудинской террасы на одном уровне, порядка 100 м юго-восточнее Туапсе, в Абхазии и Гурии и отсутствие следов какого-либо плавного перехода к уровню этой террасы у Идукопаса, на высоте 45—50 м показывает, что переход от области поднятия Кавказа к области передового прогиба Западного Предкавказья происходит скачкообразно.

Находка чаудинско-бакинского комплекса фауны в террасе мыса Идукопас интересна и в том отношении, что она дает возможность увязать чаудинские отложения классического разреза на Керченском полуострове с соответствующими осадками Гурии. Наличие обломков и отпечатков *D. pleistopleura* Davit. в отложениях описанной выше террасы указывает на то, что эта фауна уже близка фауне чаудинских отложений Гурии.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
10 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. Андрусов, Ежегодник по геологии и минералогии России, 12, 1910.  
<sup>2</sup> А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов, Геологическое строение и история развития Черного моря, Изд. АН СССР, 1938. <sup>3</sup> В. И. Громов, Палеонтологическое и археологическое обоснование стратиграфии континентальных отложений четвертичного периода на территории СССР, Тр. ИГН АН СССР, в. 64 (1948). <sup>4</sup> С. Ильин, Изв. ГГРУ, 22, № 4 (1930). <sup>5</sup> П. В. Федоров, Бюлл. МОИП, отд. геол., 27, № 3 (1952).  
<sup>6</sup> А. Г. Эберзин, ДАН, № 8—9 (1935).



Б. М. ШТЕМПЕЛЬ

## ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ МЕЛОВОЙ ФЛОРЫ ЮЖНОГО ПРИМОРЬЯ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 7 III 1959)

Стратиграфия в Южном Приморье в значительной мере основывалась на данных палеофитологии. А. Н. Криштофович установил в крае два мезозойских растительных комплекса, на Сахалине — три меловых и два третичных. Верхний мезозойский растительный комплекс он назвал никанским, а осадки, его заключающие, — угленосную толщу мыса Фирсова и месторождений одгородненского, Суйфунского и др. — никанским ярусом верхнеюрского — нижнемелового возраста (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>). Находками валанжинской фауны ауцелл в основании Сучанской угленосной толщи, которая была отнесена также к никанскому ярусу, и горизонта с альб-сеноманской фауной — в верхней части — был уточнен возраст никанского яруса. Одними он относился к альб-сеноманскому, а другими — к неокому. Только слои почвы пласта Великана, из которых Криштофович установил первое покрытосемянное растение *Algalia racifera*, по его мнению, предположительно поднимались до апта — альба.

В результате палеофитологических исследований, произведенных автором в последние годы (1954—1958 гг.), были собраны многочисленные остатки флоры, характеризующие как весь разрез никанского яруса, так и слои, выходящие за пределы его первоначального объема. Так, ниже основания угленосных отложений Сучанского разреза, по кл. Попову, и главным образом в бассейне рр. Судзухэ и Янмуть-хоуза, среди слоев с богатой валанжинской фауной Ю. Г. Миролубовым и частично автором были собраны остатки следующих растений, определенных затем автором (в виде обрывков они принадлежат наземным растениям, а целых листьев — гидрофитам): *Equisetites* (*Neocalamites*) sp., *Cladophlebis denticulata* Font., *Cladophlebis* sp., *Gleichenia* sp., *Onychiopsis elongata* (Geyl.) Yok., *Sagenopteris philipsii* (Brong.), *Proteaephyllum cordatum* Kr. et Pryn., *Ctenis densinervis* Racib., *Nilssonia orientalis* Heer., *Nilssonia mediana* (Leck.), *Pterophyllum* cf. *aequalis* Brongn., *Podozamites* aff. *lanceolatus* L. et H.

Находка этих растительных остатков совместно с валанжинской фауной ауцелл безоговорочно решила вопрос об их валанжинском возрасте и поставила эти остатки в разряд эталонных.

На о. Путятине К. М. Худолеем был найден совместно с верхнетитонскими аммонитами и другими моллюсками один лист саговообразного, по определению автора принадлежащий *Ctenis densinervis* Racib., время зачленения которого, таким образом, определяется также вполне достоверно.

В южной части Тетюхинского района, по р. Сибайгоу, впадающей справа в р. Тадуши, в основании нижнемеловых континентальных отложений была обнаружена базальная конгломератная толща, сложенная циклами из конгломератов, песчаников и алевролитов с прослоями мелкозернистых песчаников. В верхней части первых двух циклов, среди алевролитов и мелкозернистых песчаников, собранные Р. И. Соколовым многочисленные растительные остатки, по автору принадлежат: *Lycopodites* sp., *Selaginella* sp., *Cladophlebis Dunkeri* Shimp., *Cladophlebis* cf. *Browniana* (Dunk.) Sew., *Gleichenia rotula* Heer, *Ruffordia Goeppertii* Dunk., *Aneimiaeaphyllum* sp., *Dicksonia acutipinnata* Pryn., *Matonidium Goeppertii* Schimp., *Onychiopsis elongata* (Geyl.) Yok., *Onychiopsis lipovetzkiensis* Pryn., *Cladophlebidium* cf. *sutschanensis* Pryn., *Pseudocykas Steenstrupi* (Heer) Sew., *Nilssonia schauburgensis* Dunk., *Nilssonia* sp., *Zamiophyllum buchianum* Ettingh.).

Остатки флоры, найденные одновременно с валанжинской и титонско-фаунами, и сборы их в верховьях р. Сибайгоу открывают и устанавливают новые этапы развития флоры, оставшиеся неизвестными по данным только Сучанского разреза.

При анализе состава флоры Сучана обращает на себя внимание обилие хвойных и малочисленность саговообразных. Флора слоев р. Сибайгоу, напротив, резко отличается отсутствием хвойных и большим количеством саговообразных. Кроме того, в составе флоры р. Сибайгоу среди преобладающих папоротников главное значение имеют *Cladophlebs Dunkeri*, *Cladophlebis Browniana*, *Ruffordia Goeppertii*, а среди саговообразных — *Nilssonia schauburgensis* и особенно *Zamiophyllum buchianum*. Отсутствие этих саговообразных растений во флоре Сучанского разреза, и вообще в дальневосточных флорах, затрудняло сопоставление никанской флоры с европейскими стандартными вельдскими, валанжинбарренскими флорами. Поэтому среди некоторых дальневосточных геологов закрепилось мнение о сосредоточенности никанского яруса только в пределах апта — альба, основанное главным образом не на анализе флоры, а на предположении о несогласном залегании угленосных отложений на валанжинских слоях, а также и потому, что нигде в крае не были встречены слои с фауной готерива (2). При изучении разрезов буровых скважин в пределах Сучанского месторождения было отмечено (7), что ложе угленосной толщи представляет собою очень неровную поверхность вследствие чего и мощность нижнесучанской свиты, являющейся нижним членом разреза угленосной толщи Сучана, также изменяется в пределах 200 м. Автором дважды был констатирован наклон ее в районе Авангарда (Северный Сучан), достигающий 8°, а на участке шахты № 21 (Старый Сучан). 18° Холмистый рельеф ложа угленосной толщи подтверждается и тем, что в основании сучанского разреза наблюдаются конгломераты только в местах наибольшей мощности нижнесучанской свиты, соответствующие очевидно, долинам, в то время как в местах уменьшения ее мощности в основании разреза лежат более мелкозернистые осадки, а в скважине № 803 — даже пласт угля. Их подстилают разрушенные коренные породы, представляющие собою ископаемый элювий, между которым и начальными слоями угленосной толщи залегает прослой, состоящий из скопления многочисленных обломков веточек, корешков и листьев саговообразных и папоротников, среди которых автор определил из скважины № 841 — *Neocalamites pinitoides* Chachl., *Cladophlebis* sp., *Sagenopteris* sp., *Nilssonia mediana* (Leck.) и из скважины № 775 — *Equisetites* sp., *Gleichenia Porsildi* Sew., *Cladophlebis* sp., *Nilssonia mediana* (Leck.), *Conites* sp., *Samaropsis*. Книзу от этой прослойки прослеживаются многочисленные корни растений, подтверждающие местное происхождение растительных остатков и позволяющие этой прослойке отнестись к ископаемой почве. Холмистому рельефу ложа угленосной толщи, и выклинивание в местах поднятия ложа и наращивание за счет появления новых, нижележащих, слоев в местах понижения ложа.

Существование холмистого рельефа в начале формирования никанской толщи подтверждается и тем, что состав остатков, найденных в ископаемой почве, представляет комплекс сибайгоуского типа из саговообразных и папоротников. Растительные остатки из нижнесучанской свиты Сучанского разреза были собраны исключительно в верхней ее части, а остатки флоры слоев р. Сибайгоу — в основании разреза. Отсюда ясно, что флора слоев р. Сибайгоу и флора из ископаемой почвы основания сучанского разреза произрастали ранее формирования нижних слоев известного нам Сучанского разреза, и, следовательно, обе они принадлежат самому начальному послеваланжинскому этапу ее развития — валанжин—готериву. Сопоставляя все эти флоры, легко установить безусловную унаследованность флор, начиная от валанжинской, и тем самым убедиться в отсутствии какого-либо значительного перерыва в ее формировании.



Так как слои р. Сибайгоу, а затем и валанжинские двумя этапами нарастают сучанский разрез вниз, мы вправе рассматривать формирование меловой флоры непосредственно от начала мелового периода и проследить непрерывно до конца сучанского осадконакопления.

В пределах трех угленосных свит сучанского разреза автором было установлено деление нижнемеловых флор на никанскую и бохайскую. Первая из них представлена остатками из двух нижних свит сучанского разреза, вторая — из верхней (северосучанской). В течение формирования средней свиты (старосучанской) происходило изменение состава, вымирание никанских и зарождение бохайских видов.

Спокойное развитие меловой флоры в конце формирования северосучанской свиты прервала трансгрессия альб-сеноманского моря, оставившего после своего отступления небольшую толщу морских и лагунных осадков, прослоенных наземными, содержащими остатки обедненной флоры. Вышележащие слои принадлежат уже мощной толще туфогенных осадков шоколадного цвета, кое-где прослоенных терригенными осадками. Среди последних в ряде буровых скважин были собраны остатки флоры, изучение которых показало на резкое отличие их от никанских видов и менее заметное — от бохайских. Такое небольшое отличие от бохайской флоры добавляют этим остаткам транзитные виды, из которых *Onychiopsis* ныне извест в Японии, а другие виды, как, например, *Asplenium dicksonianum* и др., если и появились впервые в бохайской флоре, своего развития достигают во время формирования туфогенной толщи и в ряде стран, в том числе и на Сахалине, имеют широкое распространение уже в середине верхнего отдела меловой системы.

Дальнейшее проследивание развития меловой флоры приводит нас к ее остаткам, собранным в слоях Достоевского месторождения угля, на правобережье р. Даубихэ, и определенным автором как *Asplenium dicksonianum* Heer, *Adophlebis septentrionalis* Holl., *Sphenopteris appendiculata* Heer, *Glyptostrobus groenlandica* Heer, *Thuja* cf. *cretaceae* (Heer) Newb., *Trochodendroites sachalinensis* Kryscht., *Carpolites* sp.

Все они известны из гиляцкой сеноман-туронской флоры Сахалина <sup>(5)</sup> и являются первыми представителями на материке бесспорно сахалинской гиляцкой флоры. Однако Т. Н. Байковская, не отрицая сходства достоевской флоры с гиляцкой, причисляет ее, одновременно с партизанской флорой, к раннемеловой флоре <sup>(1)</sup>. Поданным В. Е. Зеленской (1951 г.), слои разреза Достоевского месторождения слагаются породами шоколадного цвета, принадлежащими верхам туфогенной толщи коркинской серии сучанского разреза, что определяет время произрастания достоевской флоры позже формирования слоев нижней половины этой туфогенной толщи.

Вследствие того, что выше достоевских отложений лежат мощные вулканогенные образования, состоящие из порфиритовых лав, туфобрекчий, туфов и др., и что ими завершается разрез коркинской серии, достоевские флоры в общем стратиграфическом разрезе получают уверенное положение. Следовательно, смена бохайской флоры гиляцкой наблюдается достаточно отчетливо, и тот размер изменения ее, который мы наблюдаем между никанской и бохайской флорами, выразившийся в постепенной смене их состава — отмирании старых и зарождении новых видов, — наблюдается также и между бохайской и гиляцкой флорами.

В последнее время были получены данные, позволяющие продолжить наш обзор в более поздние этапы формирования меловой флоры. В районе Тетюхинского месторождения Р. И. Соколов собрал из слоев партизанской свиты многочисленные растительные остатки, определенные автором. Они значительно дополнили известный из этой свиты список растений (8 видов), доведя его до 34 видов, и в корне изменили прежнее представление об этой флоре. В новой коллекции было установлено присутствие следующих растений: *Confervites*



subtilis Heer, Equisetites sp., Cladophlebis septentrionalis Holl., Aneimia elongata (Newb.) Holl., Lygodium cf. Kaulfussii Heer, Dennstaedtia tschuschorum Krysh., Dryopteris cf. cladophleboides Leck., Onoclea sensibilis L. fossilis Newb., cf. Phaneroplebites pealei Knowlt. (aut Saccolomagarri (Lock.) Knowlt.), Sclerophyllina cretosa Heer, Pterophyllum sp., Phoenicis angustifolia Heer, Tumion gracillimum Holl., Pseudotzuga sp., Picea (nites) sp., Pinus sp., Pinus cf. Lapatini Heer, Sequoia fastigiata Heer, Cninghamites ussuriensis sp. n., Phragmites sp., Poacites sp., Phyllites (Popul) sp., Populus sp., Salix sp., Myrica ex gr. M. asplenifolia Riech., Coryl Jeliseevii Krysh., Corylus aff. MacQuarii Forb., Trochodendroides Richarsonii (Heer) Krysh., Trochodendroides arctica Heer, Nordenskiöldia borea Heer, Cissites (Physocarpus) Kryshatovichianus Bayk., Nyssa cf. vertuUng., Phyllites (Hampea conditionalis Holl.), Viburnum tiutiihoense Krysh.

В составе флоры из партизанской свиты по количеству видов теперь сли преобладать двудольные растения, насчитывающие 13 видов. За ними последовательно идут: хвойные 7 видов, папоротники 7 видов, однодольные 2 вида, гинкговые 1 вид, саговообразные 1 вид, хвощевые 1 вид и водоросле 1 вид. С таким составом флора уже не может относиться к раннемеловой, как это предполагал А. Н. Криштофович<sup>(6)</sup>. Двудольные в коллекции преобладают. Однако во время формирования партизанской свиты они в действительности имели еще больше значение. Об этом говорит большое разнообразие имеющихся форм и присутствие среди них видов, сходных с обычными третичными формами. Значительно больше половины всех растений известны из третичных и из поздних верхнемеловых флор (цагайской, сенон-датских). Полностью отсутствуют широколиственные двудольные (Protophyllum, Credneria и др.), свойственные флорам сенон-туронской. Только одно саговособразное, Pterophyllum sp., и одно гинкговое, Phoenicis angustifolia, являются представителями мезозойских флор. Следовательно присутствие их во флоре из партизанской свиты может не являться основанием для ее отнесения к более древнему возрасту, чем сенон—данская. Дожить до конца мезозойской эры могли, но зародиться в начале сенонской, а тем более в сенон-данской третичные формы или близкие им растения, конечно, не могли. Следовательно, в настоящее время уже твердо определяется время существования флоры из партизанской свиты как сенон—данская. Остается неясным ее родство с техобинской флорой.

К сожалению, сборы из многих горизонтов мелового разреза все еще малочисленны и не дают возможности с полной уверенностью проследить развитие всех главнейших семейств, родов и видов. Все же в настоящее время вполне уверенно устанавливается следующая последовательность смены флор: валанжинская → сибайгоуская (валанжин-готериевская) → ноканская (готерив-аптская) → бохайская (апт-сенонанская) → гияцкая (сенонан туронская) → ороченская (турон-сенонанская) → партизанская (сенонан датская) → цагайская (датско-палеоценная).

Путем изучения всех этих флор, собранных послойно, восстанавливается и прослеживается смена флор в течение всего мелового периода.

Лаборатория геологии угля  
Академии наук СССР

Поступило  
4 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Т. Н. Байковская, Тр. Бот. инст. АН СССР, сер. VIII, Палеоботаника, в. 1956. <sup>2</sup> В. Н. Верещагин, Сов. геол., сборн. 55, 1957. <sup>3</sup> А. Н. Криштофович, Матер. по геол. и полезн. иск. Дальн. Вост., № 22, 1923. <sup>4</sup> А. Н. Криштофович, Тр. Всесоюзн. геол.-разв. объедин. Наркомтяжпрома СССР, в. 316, 1956. <sup>5</sup> А. Н. Криштофович, Тр. Дальневосточн. фил. АН СССР, сер. геол., 2, 1957. <sup>6</sup> А. Н. Криштофович, Сборн. к 50-летию деятельности академика В. А. Обрува, Изд. АН СССР, 1939. <sup>7</sup> И. И. Шарудо, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. X, 1957. <sup>8</sup> Б. М. Штемпель, З. И. Вербицкая, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. VIII, 1958. <sup>9</sup> Б. М. Штемпель, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. X, 1959.

М. П. ЛЫСЕНКО и О. С. СЕРЫШКОВ

## НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ ПОГРЕБЕННЫХ ПОЧВ В ЛЕССОВЫХ ПОРОДАХ ЮГА УКРАИНЫ

(Представлено академиком Д. Е. Наливкиным 9 III 1959)

Погребенные гумусированные горизонты, встречающиеся в толще южно-русского лесса, изучены недостаточно, в особенности с точки зрения вещественного состава, физико-механических свойств и характера гумуса.

В генетическом отношении гумусированные горизонты — образования разнородные. Наряду с собственно погребенными почвами к ним относятся скопления продуктов смыва и размыва гумусового материала (переотложенные почвы), аккумуляции органического вещества из почвенно-грунтовых вод и т. д. Погребенные гумусированные горизонты используются обычно для целей установления стратиграфии лессовых толщ отдельных районов.

В настоящей статье приводятся результаты изучения вещественного состава, физико-механических свойств и фракционного состава гумуса погребенных почв, залегающих в толще лессовых пород на водоразделе Днепр — Ингулец. В геологическом строении водораздела принимают участие кристаллические породы докембрия, осадочные породы третичного возраста и четвертичные лессовые породы.

Лессовая толща складывается из верхне- ( $Q_3$ ), средне- ( $Q_2$ ) и древнечетвертичных ( $Q_1$ ) лессов, сменяющихся (в каждом из отделов) лессовидными суглинками. Между лессовыми породами  $Q_3$  и  $Q_2$  залегает верхняя, а между лессовыми породами  $Q_2$  и  $Q_1$  — нижняя погребенные почвы. Мощность каждой из почв колеблется от 0,5 до 1,5 м, они достаточно выдержаны по простираемости и имеют несомненное стратиграфическое значение как маркирующие горизонты. Погребенные почвы сложены пылеватым суглинком грязно-бурой окраски, по которой они легко отделяются среди желтовато-палевых лессовых пород. Как и лессы, погребенные почвы характеризуются столбчатой структурой, макропористостью, карбонатностью, наличием ходов землероев. Вскипание от HCl у них несколько слабее, чем у лесса (за исключением карбонатных горизонтов). На поверхности столбчатых отдельностей часто наблюдается сетчатая поволока из карбонатных солей.

Генетические горизонты в погребенных почвах, за исключением карбонатного слоя, часто практически неразличимы. Трудность исследования погребенных почв состоит в том, что морфологический облик их, состав и содержание солей, емкость поглощения, состав обменных оснований и ряд других свойств являются в значительной мере вторичными, связанными с диагенетическими процессами. Установление типа первичной почвы и ее особенностей представляет значительные затруднения. Наиболее надежным способом расшифровки типа почвы служит, по-видимому, исследование фракционного состава гумуса погребенных почв.

Состав гумуса в различных почвах не одинаков, он изменяется так же зонально, как и сами почвы <sup>(4)</sup>. Вместе с тем, еще В. И. Вернадский <sup>(1)</sup> указывал, что гумус — весьма устойчивое тело, изменяющееся в химическом отношении сравнительно медленно и с большим трудом. Этот взгляд был экспериментально подтвержден И. В. Тюриным и Е. И. Тюриной <sup>(3)</sup>,

которые показали, что при погребении почв под толщей осадков почвенный гумус разрушается как единое целое, без значительных изменений в относительном содержании слагающих его компонентов.

Исследовались образцы погребенных почв, отобранные из шурфа, расположенного на водоразделе, в 11—12 км к северо-западу от Каховского водохранилища. Содержание гумуса и его фракционный состав определяли по методу И. В. Тюрина<sup>(5)</sup>. В связи с карбонатностью погребенных почв проводилось предварительное декальцинирование образцов 0,1 N HCl, а затем отмывание дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора. Отмытые образцы обрабатывались 0,1 N NaOH с настаиванием в течение 24 час.

Таблица 1

| № образца | Наименование породы   | Глубина отбора образца, м | Карбонатность, % | рН водн. вытяжки | рН солевые вытяжки | Емкость поглощения, мг/экв на 100 г сух. грунта | Колич. оснований, мг/экв | Содерж. гумуса, % | Содерж. углерода, % | Колич. гуминовых кислот, % к соде ж. углерода |             |       | Колич. фульвокислот |
|-----------|---|---------------------------|------------------|------------------|--------------------|---|--------------------------|-------------------|---------------------|---|-------------|-------|---------------------|
|           |   |                           |                  |                  |                    |   |                          |                   |                     | 1-я фракция                                   | 2-я фракция | Σ     |                     |
| 1         | Первая погребенная почва вблизи перехода ее в лесовидный суглинок (Q <sub>3</sub> ) | 3,1—3,2                   | —                | 8,41             | —                  | —   | 131,2                    | 0,80              | 0,465               | 1,00  | 20,90       | 21,90 | 4,0                 |
| 2         | Первая погребенная почва  | 3,4—3,6                   | 9,8              | 8,12             | 7,75               | 26,5  | 129,6                    | 0,76              | 0,442               | 1,44  | 22,51       | 23,95 | 3,0                 |
| 3         | Первая погребенная почва вблизи перехода ее в лесс (Q <sub>2</sub> )                | 4,1—4,3                   | —                | 8,47             | —                  | —   | 129,5                    | 0,57              | 0,273               | 1,91  | 23,75       | 25,65 | 2,0                 |
| 4         | Вторая погребенная почва  | 12,2—12,5                 | 11,1             | 8,45             | 7,76               | 30,66   | 130,4                    | 0,61              | 0,355               | 1,14  | 19,89       | 21,03 | 11,0                |

Первая обработка щелочью дала незначительный переход в раствор гуминовых кислот (около 1%) и фульвокислот. Это обстоятельство свидетельствует о большом закреплении гуминовых кислот, характерном для сильно засоленных почв. Ввиду длительности и сложности проведения систематического хода анализа для засоленных почв, они в дальнейшем обрабатывались более концентрированной щелочью при нагревании\*. При этом прочная связь между гуминовыми кислотами и минеральной частью почвы разрушалась и в раствор перешло значительное количество гуминовых кислот (более 20% от общего углерода). Определение емкости поглощения производилось по универсальному методу П. В. Захарчука<sup>(2)</sup>. Результаты опыта сведены в табл. 1.

Как видно, количество гумуса в погребенных почвах невелико, в первичных почках оно было, очевидно, более значительным. Развитие окислительных процессов, связанное с низким уровнем грунтовых вод и хорошей аэрируемостью лессовых пород, способствует распаду гумуса. Величина рН указывает на слабощелочную реакцию среды, характерную для степных почв и лессовых пород. Довольно высокая емкость поглощения свидетельствует о значительной дисперсности погребенных почв и наличии в их составе гидрофильных глинистых минералов.

Содержание общего углерода на различных глубинах первой погребенной почвы показывает, что она имела относительно мощный горизонт (~1 м). Вторая погребенная почва имела меньший гумусовый горизонт; содержание гумуса в ней также меньше, чем в первой погребенной почве. Судя по довольно высокому содержанию прочно закрепленных гуминовых кислот, обе исследуемые почвы относятся к почвам степного типа почвообразования, вероятно, близкого к подтипу каштановых почв. Из сказанного можно за

\* Авторы весьма признательны А. В. Барановской за оказанное ею содействие и методические указания при определении фракционного состава гумуса.



считать, что на юге Украины в межледниковые эпохи, когда формировались пыльные погребенные почвы, существовали достаточно мезотермические условия.

Меньшая закреплённость органического вещества во второй погребенной почве видна из того, что в первую 0,1 N NaOH-вытяжку из образца № 4 вошло значительно большее количество гуминовых и фульвокислот, чем из образца № 2. Большая растворимость гумуса второй погребенной почвы вызывает, видимо, на то, что она развивалась в условиях меньшего охлаждения. Повышенное содержание фульвокислот может быть объяснено также относительно более гумидным климатом в эпоху формирования второй погребенной почвы.

Таблица 2

| № образца | Наименование породы      | Схема анализа | Содержание частиц по фракциям, % |              |               |           |
|-----------|--------------------------|---------------|----------------------------------|--------------|---------------|-----------|
|           |                          |               | 0,25—0,05 мм                     | 0,05—0,01 мм | 0,01—0,002 мм | <0,002 мм |
| 2         | Первая погребенная почва | а             | 16,0                             | 51,8         | 27,3          | 4,9       |
| 4         | Вторая погребенная почва | б             | 8,2                              | 44,6         | 25,8          | 21,4      |
|           |                          | а             | 10,2                             | 55,1         | 25,2          | 9,5       |
|           |                          | б             | 3,0                              | 46,8         | 15,3          | 34,9      |

Примечание: а — анализ по микроагрегатной схеме; б — анализ по дисперсной схеме (с применением пирофосфата натрия).

В обеих погребенных почвах во фракциях 0,01—0,05; 0,05—0,1; 0,1—0,25 > 0,25 мм частицы представлены кварцево-полевошпатовым материалом, а также карбонатами, агрегатами глинистых частиц (среди частиц <0,1 мм) — незначительным количеством акцессорных минералов (циркон, сфен, монацит, роговая обманка и др.). Зерна полевых шпатов покрыты железистой оболочкой. Во второй погребенной почве зерна полевых шпатов сильно выщелочены, агрегатные частицы встречаются в ней и во фракциях >0,1 мм. В результате изучения шлифов обе погребенные почвы могут быть определены как кварцево-полевошпатовые алевролиты с глинисто-карбонатным цементом базального типа.

Данные термического анализа и метода окрашивания органическими красителями указывают, что среди глинистых минералов находятся монтмориллонит, гидрослюда и примесь кальцита.

Данные о гранулометрическом составе погребенных почв приводятся в табл. 2.

Таблица 3

| № образца | Наименование породы      | Воздушн. гигроскопичность, % | Макс. гигроскопичность, % | Макс. молекулярн. влагоемкость, % |
|-----------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| 2         | Первая погребенная почва | 1,15                         | 5,31                      | 16,8                              |
| 4         | Вторая погребенная почва | 1,96                         | 7,64                      | 17,2                              |

В погребенных почвах, как и в типичных лессах, на которых они обычно развиты, преобладают пылеватые частицы, в особенности частицы крупнопылеватые (лессовая фракция). Пылеватые и мелкопесчаные частицы имеют известной мере микроагрегатное строение. За счет «развертывания» этих частиц содержание глинистой фракции возросло в первой погребенной почве с 4,9 до 21,4%, а во второй — с 9,5 до 34,9%. Вообще же вторая погребенная почва, в сравнении с первой, отличается большей глинистостью.

Показатели водных свойств приведены в табл. 3.

Для лессовых пород, смежных с погребенными почвами, показатели водных свойств соответственно составляют: 1,1—2,3; 5,3—8,9 и 12,9—15,4%.

Сведения о некоторых физических свойствах погребенных почв и лессовых пород приводятся в табл. 4.

Показатель относительной просадочности ( $i_m$ ) для верхнечетвертичных лессовых пород равен в среднем 3,6, для первой погребенной почвы 3, для среднечетвертичных лессовых пород 3,3—5,9. Судя по более глинистому составу и высокой плотности второй погребенной почвы, просадочность ее должна быть ниже, чем первой погребенной почвы.

Таблица

| Наименование породы                     | Естеств. влажность, % | Объемный вес, г/см <sup>3</sup> | Объемный вес тверд. фазы, г/см <sup>3</sup> | Коэф. водонасыщенности | Пределы пластичности |       | Число пластичности | Показатель консолидации (B) | Число определения |
|---|-----------------------|---------------------------------|---|------------------------|----------------------|-------|--------------------|-----------------------------|-------------------|
|   |                       |                                 |   |                        | верхн.               | нижн. |                    |                             |                   |
| Верхнечетвертичные лессовые породы      | 16,1                  | 1,68                            | 1,46  | 0,52                   | 34,1                 | 18,3  | 15,8               | —0,14                       | 86                |
| Первая погребенная почва                | 15,5                  | 1,61                            | 1,45  | 0,49                   | 31,2                 | 17,3  | 13,9               | —0,13                       | 6                 |
| Среднечетвертичный лесс                 | 16,0                  | 1,73                            | 1,49  | 0,55                   | 32,0                 | 18,1  | 13,9               | —0,15                       | 21                |
| Среднечетвертичный лессовидный суглинок | 16,9                  | 1,82                            | 1,56  | 0,62                   | 36,8                 | 18,4  | 18,4               | —0,08                       | 58                |
| Вторая погребенная почва                | 17,0                  | 1,81                            | 1,54  | 0,61                   | 33,4                 | 17,6  | 15,8               | —0,04                       | 58                |
| Древнечетвертичные лессовидные породы   | 18,1                  | 1,84                            | 1,57  | 0,66                   | 41,9                 | 21,2  | 20,7               | —0,10                       | 7                 |

Из приведенных экспериментальных данных видно, что высказываемое иногда мнение о том, что погребенные почвы представляют собой зону возможных сдвигов и что они являются менее прочными (в сравнении с лессовыми породами) грунтами, в действительности лишено основания. Гумус в погребенных почвах содержится в незначительном количестве, и вследствие процесса старения и других диагенетических процессов он в значительной степени утратил свою коллоидальную природу. Свойства рассмотренных нами погребенных почв практически не отличаются (за исключением показателей пластичности второй погребенной почвы) от свойств тлессовых пород, которые эти почвы непосредственно подстилают.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
6 III 1959]

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Вернадский, Очерки геохимии, Изд. 4-е. М.—Л., 1934. <sup>2</sup> А. В. Петербургский, Практикум по агрохимии, 1954. <sup>3</sup> И. В. Тюрин, Е. И. Тюрин, Почвоведение, № 2 (1940). <sup>4</sup> И. В. Тюрин, Географические закономерности гумусообразования, Тр. юбил. сессии, посвящ. 100-летию со дня рождения В. В. Докучаева, Изд. АН СССР, 1949. <sup>5</sup> И. В. Тюрин, Тр. Почвенного инст. АН СССР, 38, 1951.

С. В. БРУЕВИЧ и О. В. ШИШКИНА

# О ПАЛЕОГИДРОЛОГИИ ЧЕРНОГО МОРЯ В ПОЗДНЕЧЕТВЕРТИЧНОЕ ВРЕМЯ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 13 III 1959)

Впервые основные черты гидрологического облика Черноморского бассейна и его изменения в четвертичное время были обрисованы Н. И. Андрусовым<sup>(1)</sup> и позднее А. Д. Архангельским и Н. М. Страховым<sup>(2)</sup> на основании палеонтологического изучения как береговых отложений, так, позднее, и монолитов донных отложений моря.

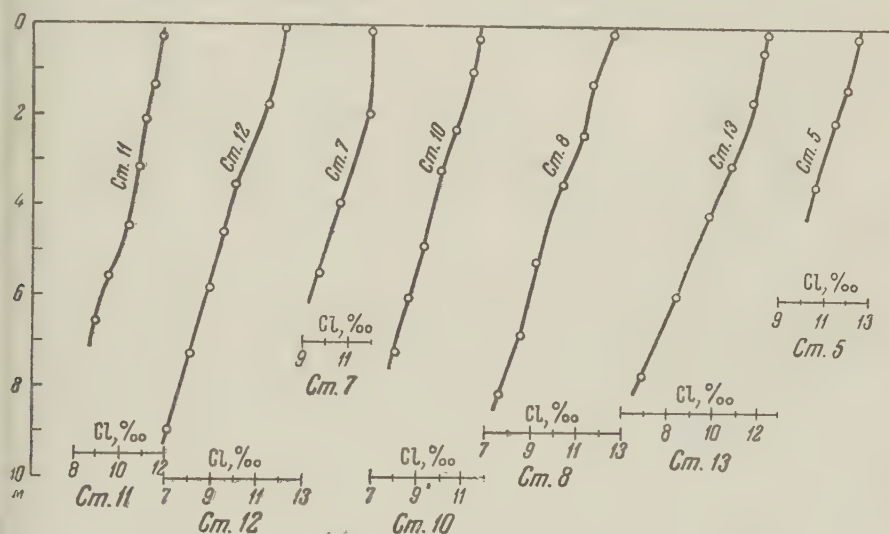


Рис. 1. Изменение хлорности в осадках Черного моря

13 апреля 1949 г., во время испытательного рейса экспедиционного судна «Витязь» Института океанологии АН СССР в западной части Черного моря одним из нас (С. В. Бруевичем) был применен иной, не палеонтологический, метод гидрологической характеристики Черноморского бассейна его геологическом прошлом — прямое определение хлорности (солёности) отпрессованных грунтовых растворов, пропитывающих изучаемые осадки<sup>(4)</sup>. Таким путем было констатировано сильное понижение солёности захороненных водах новоэвксинского бассейна: до 4‰ хлорности (7,25‰ солёности) против приблизительно 12,2—12,4‰ хлорности в придонных водах современного Черного моря, — что полностью подтвердило концепцию Н. И. Андрусова, А. Д. Архангельского и Н. М. Страхова о сильном преснении Черного моря в новоэвксинскую фазу его развития.

Дальнейшими исследованиями солевого состава грунтовых растворов черноморских осадков в 1956 г. другим из нас (О. В. Шишкиной) на широком материале был подтвержден факт опреснения захороненных вод, хотя не было получено столь низких величин хлорности, как в 1949 г. (найденный минимум хлорности 6,84‰)<sup>(7)</sup>.



При этом было обнаружено весьма интересное явление: хлорность за-  
роненных вод не только возрастала снизу вверх в толще монолитов,  
и возрастание это оказалось линейным или очень близким к линейному  
(рис. 1 и табл. 1). Это указывает на то, что фактически в течение всего это

Таблица 1

Хлорность грунтовых растворов, влажность, карбонатность, содержание органического  
углерода и тонкая фракция в осадках Черного моря (1956 г.)

| Станция,<br>глубина<br>моря | Горизонт в<br>грунте, см | Содержание в осадках, % |                  |                   |                  | Хлорность<br>грунтового<br>раствора, г/л |
|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------|-------------------|------------------|--|
|                             |                          | фракции<br><0,01 мм     | H <sub>2</sub> O | CaCO <sub>3</sub> | C <sub>орг</sub> |  |
| № 11<br>215 м               | 20—30                    | 75,0                    | 37,4             | 11,78             | 1,73             | 11,66                                    |
|                             | 125—135                  | —                       | —                | 18,66             | 0,48             | 11,33                                    |
|                             | 202—211                  | 76,4                    | 40,3             | 17,24             | 0,47             | 11,00                                    |
|                             | 310—320                  | 78,0                    | 24,7             | 17,79             | 0,53             | 10,65                                    |
|                             | 440—450                  | 77,4                    | 26,2             | 16,40             | 0,57             | 10,22                                    |
|                             | 550—560                  | 77,4                    | 27,0             | 17,74             | 0,51             | 9,32                                     |
|                             | 650—660                  | 75,9                    | 29,5             | 18,52             | 0,45             | 8,79                                     |
| № 12<br>940 м               | 0—15                     | 82,7                    | 74,5             | 54,19             | 3,99             | 12,17                                    |
|                             | 137—170                  | —                       | —                | —                 | —                | 11,38                                    |
|                             | 333—364                  | —                       | —                | 5,10              | 0,48             | 9,97                                     |
|                             | 443—470                  | —                       | —                | —                 | —                | 9,42                                     |
|                             | 560—590                  | 83,1                    | 49,0             | 7,51              | 0,57             | 8,81                                     |
|                             | 710—738                  | —                       | —                | —                 | —                | 7,97                                     |
|                             | 880—916                  | —                       | —                | 7,80              | 0,54             | 7,00                                     |
| № 7<br>1050 м               | 7—17                     | —                       | —                | 24,07             | 2,01             | 11,92                                    |
|                             | 190—204                  | —                       | —                | —                 | —                | 11,80                                    |
|                             | 388—398                  | —                       | —                | 30,08             | 0,55             | 10,48                                    |
|                             | 543—555                  | —                       | —                | 11,97             | 2,17             | 9,56                                     |
| № 10<br>1708 м              | 20—30                    | 67,6                    | 40,6             | 6,19              | 0,87             | 11,62                                    |
|                             | 90—100                   | 62,4                    | 40,5             | 5,96              | 1,39             | 11,34                                    |
|                             | 220—230                  | 57,5                    | 40,1             | 7,14              | 0,91             | 10,62                                    |
|                             | 310—320                  | 38,7                    | 43,1             | 6,28              | 1,03             | 10,08                                    |
|                             | 480—490                  | 72,2                    | 36,8             | 11,19             | 0,75             | 9,18                                     |
|                             | 595—605                  | 82,1                    | 32,7             | 16,97             | 0,79             | 8,60                                     |
|                             | 710—721                  | 63,9                    | 31,2             | 8,01              | 0,45             | 7,94                                     |
| № 8,<br>1920 м              | 0—10                     | —                       | —                | 20,57             | 1,72             | 12,49                                    |
|                             | 118—126                  | —                       | —                | —                 | —                | 11,70                                    |
|                             | 236—247                  | —                       | —                | 17,88             | 0,88             | 11,14                                    |
|                             | 346—356                  | —                       | —                | —                 | —                | 10,36                                    |
|                             | 515—525                  | —                       | —                | 8,46              | 0,60             | 9,22                                     |
|                             | 676—686                  | —                       | —                | —                 | —                | 8,44                                     |
|                             | 811—821                  | —                       | —                | 17,54             | 0,70             | 7,58                                     |
| № 13,<br>2122 м             | 0—18                     | 89,4                    | 74,5             | 54,28             | 4,72             | 12,40                                    |
|                             | 35—67                    | —                       | —                | —                 | —                | 12,31                                    |
|                             | 139—180                  | 73,7                    | 48,0             | 36,86             | 1,02             | 11,94                                    |
|                             | 288—316                  | —                       | —                | —                 | —                | 10,82                                    |
|                             | 400—430                  | 90,6                    | 38,0             | 17,70             | 0,38             | 9,85                                     |
|                             | 576—610                  | 86,8                    | 33,5             | —                 | —                | 8,41                                     |
|                             | 753—780                  | 78,7                    | (29,0)           | 21,93             | 0,46             | 6,84                                     |
| № 5,<br>2162 м              | 15—25                    | —                       | —                | 17,56             | 8,67             | 12,39                                    |
|                             | 125—137                  | —                       | —                | 12,06             | 0,29             | 11,95                                    |
|                             | 204—211                  | —                       | —                | 15,20             | 0,42             | 11,35                                    |
|                             | 346—356                  | —                       | —                | 12,06             | 0,64             | 10,44                                    |

времени шло весьма равномерное, непрерывное осолонение Черного моря,  
продолжающееся и в настоящее время. Этот вывод, основанный на объе-  
тивном материале по распределению хлорности, находится в полном со-  
ответствии с данными Л. А. Невесской<sup>(6)</sup> о постепенной смене комплек-  
соноватоводных новозвксинских форм морскими средиземноморскими  
формами.

Линейный характер изменения хлорности по вертикали позволяет перейти и к вопросу о роли диффузии в таком распределении хлорности.

Согласно второму закону Фикка <sup>(6)</sup>,  $\frac{dc}{dt} = K \cdot \frac{d^2c}{dx^2}$ , и, следовательно, скорость диффузии равна нулю, когда вторая производная от концентрации по расстоянию (в нашем случае — по вертикали) равна нулю, т. е. когда изменение концентрации по вертикали линейно (т. е.  $\frac{dc}{dx} = \text{const}$ ), что и имеет место в нашем случае <sup>(7)</sup>. Следовательно, процессами диффузии в осад-

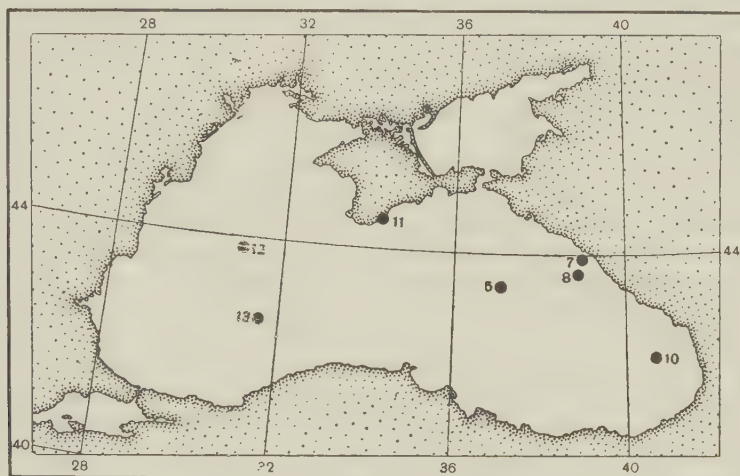


Рис. 2. Местоположение станций, данные для которых приведены на рис. 1

х Черного моря в первом приближении можно пренебречь, и распределение хлорности по длине монолита определяется фактическим изменением солонности в водной толще. Лишь в верхнем слое осадков с высокой влажностью возможно гравитационное перемешивание растворов.

Непрерывное и равномерное осолонение Черного моря, начиная с его возвксинской фазы, может обуславливаться изменением климата в сторону усыхания, повышением уровня Мирового океана в связи с ликвидацией последней фазы оледенения и со спорадическим отступанием ледников в послеледниковое время и предполагаемым опусканием суши в районе Черноморских проливов или всего Причерноморья.

При рассмотрении возможного влияния климата на систематическое осолонение Черного моря следует учесть, что наш монолит сборов 1956 г. (самой меньшей солоностью в зоне, удаленной от берега (станция № 13 1956 г., глубина 7,8 м), отвечает возрасту ориентировочно ~30000 лет, т. е. большая часть монолита датируется временем последней надвигки вюрмского оледенения. В меньшей степени это относится и к другим глубоководным монолитам. Однако, как видим, ход нарастания солонности погребенных вод не испытывает видимых изменений при переходе от ледникового к послеледниковому времени, хотя величина речного стока в море, несомненно, не должна была быть одинаковой. Из этого можно с полной уверенностью заключить, что, сверх ожидания, не изменение климата в бассейне Черного моря является основной причиной планомерного нарастания солонности Черного моря, а Л. Берг <sup>(3)</sup>, М. Шварцбах <sup>(8)</sup> и др. указывают на то, что наступивший в начале голоцена теплый и сухой климат в Европе сменился позднее субанатическим. Последнее должно было бы привести к понижению солонности Черного моря, если бы климат был основной причиной ее изменения. Возможным фактором постепенного осолонения Черного моря может явиться также повышение уровня Мирового океана, вызванное потеплением климата

и обусловливаемым им таянием ледников. Ривэл и Зюсс (<sup>12</sup>) указывают то, что повышение температуры океана на 1° дает повышение уровня Мирового океана на 60 см; Манк и Ривэл (<sup>11</sup>) указывают, что потепление климата за последнее столетие обусловило повышение уровня океана на 10 см. Известно, что таяние льдов Гренландии обуславливает повышение уровня Мирового океана приблизительно на 8 м. Трудно количественно оценить повышение уровня Океана за последние 20—30 тыс. лет. Однако это повышение несомненно является, при прочих равных условиях, фактором повышения глубин в Босфоре и Дарданеллах и, следовательно, фактором осолонения Черного моря.

А. Д. Архангельским и Н. М. Страховым (<sup>2</sup>) осолонение Черного моря после его невоэвксинской фазы объяснялось опусканием суши в области Дарданелл и Босфора.

М. В. Муратов (<sup>5</sup>), анализируя движение земной коры в районе Черного моря, приходит к выводу о преобладающих процессах опускания суши в верхнечетвертичное время по всей области Русской платформы и Причерноморья, что и привело к усилению притока средиземноморских вод в бассейн Черного моря. Как опускание суши в районе Босфора, так и повышение уровня Мирового океана в периоды потепления климата являлись причиной увеличения глубин Босфора и, следовательно, причиной увеличения стока средиземноморских вод в Черное море и повышения его солёности начиная с конца новоэвксинского времени. Это систематическое увеличение нижнего средиземноморского течения в Черное море, а не изменение водного баланса моря как следствие изменения климата, и является, по нашему мнению, основной причиной столь закономерного повышения солёности Черного моря. Ход изменения солёности в осадках Черного моря показывает, что этот процесс, взятый в макромасштабе, продолжается и в настоящее время.

Помимо этого, существенным фактором, действующим в том же направлении, является продолжающееся углубление Черноморских проливов в результате эрозионного эффекта придонного течения.

Таким образом, решающим фактором осолонения Черного моря является непрерывно идущее усиление водообмена со Средиземным морем, а изменение климата, как таковое, в бассейне Черного моря.

Это положение не отрицает роли циклических колебаний климата в бассейне Черного моря в изменении его солёности, но роль усиления водообмена в проливах, как видно из линейного хода нарастания солёности, преувеличивает роль климатического фактора.

Осолонение моря в его придонных слоях идет грубо ориентировочно со скоростью ~0,20—0,25 ‰/1000 лет (по материалам 1949—1956 гг.).

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
10 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. Андрусов, Тр. Геол. комитета, Нов. сер., № 110 (1923). <sup>2</sup> А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов, Геологическое строение и история развития Черного моря, М.—Л., 1938. <sup>3</sup> Л. С. Берг, Климат и жизнь, М., 1947. <sup>4</sup> С. В. Бруевич, ДАН, 84, № 3 (1952). <sup>5</sup> М. В. Муратов, Бюлл. Общ. исп. природы, отд. геол., 26, в. I (1951). <sup>6</sup> Л. А. Невеская, ДАН, 121, № 1 (1958). <sup>7</sup> П. Ребинд, Диффузия, Техническая энциклопедия, 6, М., 1929. <sup>8</sup> О. В. Шишкина, ДАН, 121, № 2 (1957). <sup>9</sup> М. Шварцбах, Климаты прошлого, ИЛ, 1955. <sup>10</sup> К. Агг, Handb. der phys. chem. Technik, Stuttgart, 1923. <sup>11</sup> W. Munk, R. Revelle, A. J. Sci., 250, 829 (1952). <sup>12</sup> R. Revelle, H. E. Suess, Tellus, 9, № 1 (1957).



К. Н. НЕСИС

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОРЕАЛЬНЫХ ДОННЫХ ЖИВОТНЫХ У БЕРЕГОВ ЗАПАДНОГО ШПИЦБЕРГЕНА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 16 IV 1959)

Основные черты гидрологического режима Западного Шпицбергена были выявлены еще Нансеном <sup>(1)</sup> и в настоящее время рисуются в следующем виде. Вдоль верхней части континентального склона проходит на север теплое Западно-Шпицбергенское течение, одно из продолжений Северо-Атлантического течения (рис. 1, врезка). Этот поток доходит до северо-западной оконечности Западного Шпицбергена, затем поворачивает на восток и уходит в пределы Центрального Полярного бассейна. Прибрежные мелководья заняты смешанными водными массами (собственно баренцевоморскими водными массами по Агенорову <sup>(2)</sup>) полярного типа, холодными зимой и прохладными и несколько опресненными летом. Массы эти образуются в результате смешения вод поверхностного Южно-Шпицбергенского течения и вод материкового стока. В последние годы установлено также <sup>(3-5)</sup> существование у южной оконечности Шпицбергена холодного придонного течения. Охлажденные зимой до температуры ниже  $-1^{\circ}$ , поступившие в Стурфиорд воды теплого Зюйдкапского течения, сползают с мелководий вниз и, будучи более плотными, чем атлантические воды, по-видимому, скатываются на глубины Гренландского моря.

Естественно, что в районе воздействия теплых атлантических вод должны обитать тепловодные донные животные. Однако до начавшегося с конца 1-й четверти XX в. потепления Арктики, когда мощность Западно-Шпицбергенского течения была невелика, такие виды почти не проникали севернее о. Медвежьего. Все авторы, занимавшиеся зоогеографическим районированием северных морей по бентосу <sup>(6-10)</sup>, относили фауну вод Западного Шпицбергена целиком к Арктической области, к нижеарктической подобласти, а фауну заливов и фиордов — к высокоарктической ее подобласти.

Потепление Арктики очень сильно сказалось на шпицбергенских водах. Температура атлантического течения значительно повысилась, увеличилась его скорость. Появились в большом количестве и тепловодные животные, в том числе промысловые рыбы (треска, пикша, морской окунь). Уже с 1936—1937 гг. в водах Западного Шпицбергена начался крупный траловый промысел. Не прошли бесследно такие изменения и для донной фауны. Подробно изучивший этот вопрос по сборам английского судна «Эрнест Холт» в северо-западных районах Баренцева моря Р. Блэкер <sup>(11)</sup> установил, что к 1949—1955 гг., по сравнению с 1878—1931 гг., бореальные виды (*Hippasteria phrygiana*, *Lithodes maja*, *Sabinea sarsi*) продвинулись на север вдоль материкового склона более чем на 300 км — от о. Медвежьего до входа в Исфиорд, а арктические виды исчезли из района, занятого бореальными видами.

Нами были использованы сборы следующих рейсов: экспедиционного судна «А. Откупщиков», 47-й рейс, июль 1957 г., сбор Н. С. Новиковой, 17 станций; то же судно, 55-й рейс, июнь 1958 г., сбор М. А. Долголенко, 14 станций; экспедиционное судно «Топседа», 18-й рейс, август-сентябрь 1958 г., сбор В. Н. Калашниковой, 23 станции; экспедиционное судно «Севастополь», 4-й рейс, сентябрь 1955 г., сбор А. Д. Старостина, Б. А. Попова, М. В. Селиверстовой и В. Денисова, 55 станций. Материал в 1957 и 1958 гг. собирался тралом Сигсби (малая модель), а в 1955 г. — тралом Сигсби, дночерпателем «Океан» (0,25 м<sup>2</sup>) и промысловым тралом. Сборы Н. С.

Н. С. Новиковой обработаны В. И. Зацепиным, остальные нами. Всем участникам сбора материала и В. И. Зацепину автор приносит глубокую благодарность. Кроме этих сборов, были использованы данные о прилове бентоса в промысловые тралы во время рейсов экспедиционных судов «Саратов» (3-й рейс, июль 1946 г.) «Персей-2» (6-й и 8-й рейсы, июль-сентябрь

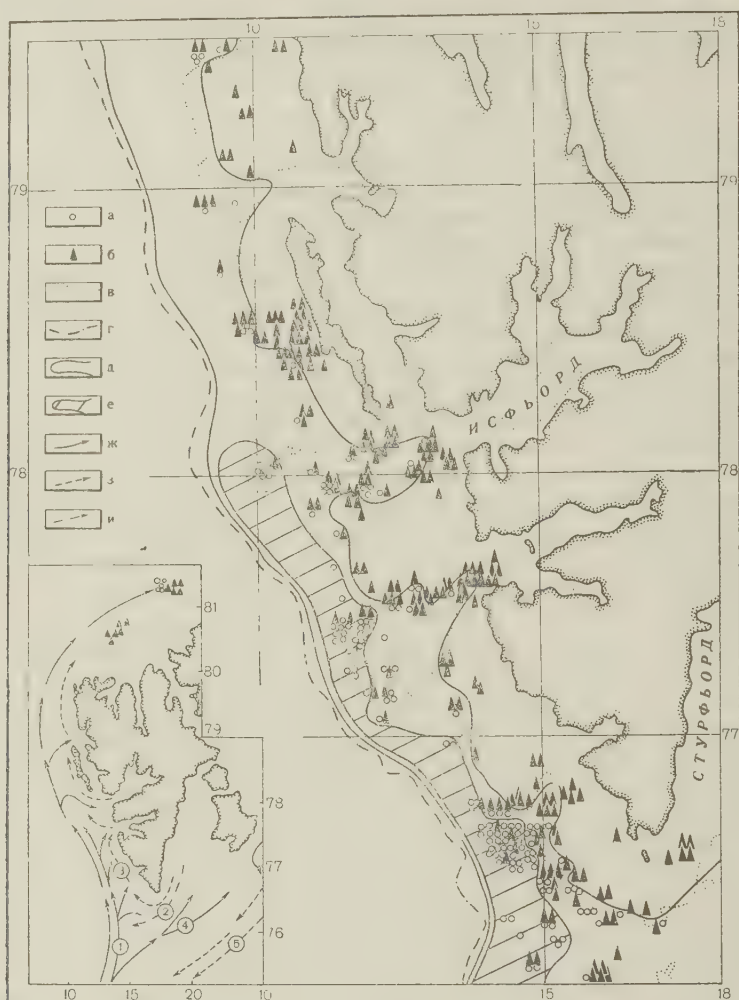


Рис. 1. Распространение тепловодных и холодноводных животных в водах Западного Шпицбергена и схема течений шпицбергенского района (на врезке). а — тепловодные животные, б — холодноводные животные, в — изобата 200 м, г — изобата 1000 м, д — зона встречаемости тепловодных животных, е — зона преобладания тепловодных животных, ж — теплые течения, з — холодные опресненные, и — холодные неопресненные течения; на врезке: 1 — Западно-Шпицбергенское теплое течение, 2 — Южно-Шпицбергенское придонное холодное течение, 3 — Южно-Шпицбергенское поверхностное холодное течение, 4 — Зюйд-капское теплое течение, 5 — Медвежинское холодное течение

1949 г.) — вместе 46 станций, а также данные, приводимые в работе Блэкара (48 станций). Всего, таким образом, мы имели материал с 203 станций

Донная фауна Западного Шпицбергена как по составу, так и по биоценозам сходна с фауной южной части Баренцева моря; отмечены также арктические биоценозы, сходные с восточными прибрежными <sup>(12)</sup>, нижнеарктические, сходные с центрально-баренцевоморскими, и бореальный биоценоз губок, сходный с аналогичным биоценозом побережья Мурманска <sup>(13)</sup>.

Биомасса здесь ниже, чем в сходных биоценозах южной части моря, даже на мелководьях не превышает 100 г/м<sup>2</sup>.

Для установления зоогеографической принадлежности донной фауны было проанализировано распространение 65 встречаемых в пробах видов — индикаторов водных масс, а именно 23 тепловодных (бореальных) и 42 холодноводных (панарктических и высокоарктических). Тепловодные виды: *Eunephthya florida*, *Laetmatonice filicornis*, *Eunice norvegica*, *Placostegus valentatus*, *Hanleya abyssorum*, *Laecochylis granosa*, *Sipho glaber*, *Berinus turtoni*, *Arca pectunculoides* typ., *Yoldiella lucida*, *Anomia squamula*, *Starte sulcata*, *Poromya granulata*, *Crania anomala*, *Waldheimiathyris granium*, *Scalpellum strömi*, *Sabinea sarsi*, *Hyas coarctatus*, *Lithodes maja*, *Thalassipasteria phrygiana*, *Ceramaster granularis*, *Poraniomorpha hispida*, *Gorgonocephalus lamarcki*. Холодноводные виды: *Eunephthya rubiformis* typ., *Placalosoma eremita*, *Präpulus bicaudatus*, *Solariella varicosa*, *Admete tridula*, *Buccinum hydrophanum*, *B. glaciale*, *B. grönländicum*, *B. fragile*, *Strangius ossiani*, *Pyrulofusus deformis*, *Plicifusus kröyeri*, *Sipho curtus*, *Alachaeisis*, *Lima hyperborea*, *Yoldiella frigida*, *Y. persei*, *Cardium ciliatum*, *Ulichna scalpta*, *Diastylus goodsii*, *Acanthototoma cristatum*, *Unciola scopis*, *Spirontocaris turgida*, *Sclerocrangon ferox*, *Sabinea septemcarinata*, *Poliometra glacialis*, *Poliometra prolixa*, *Poraniomorpha tumida*, *Pteraster lividus*, *Lophaster furcifer*, *Icasterias panopla*, *Urasterias lincki*, *Leptasterias grönländica*, *L. hyperborea*, *Stephanasterias albula*, *Gorgonocephalus arcticus*, *G. eucnemis*, *Ophiopleura borealis*, *Stegophiura nodosa*, *Amphiura andevalli*, *Eupyrgeus scaber*, *Ankyroderma jeffreysii*.

Мы считаем, что эти виды характеризуют именно водные массы, а не температуру воды в момент наблюдения.

Показательные виды были встречены на 122 из 203 станций, причем тепловодные виды встречались 145 раз, холодноводные 195. Так как и те и другие виды часто встречались совместно, то анализировалось соотношение количества тепловодных и холодноводных видов в каждой пробе.

Результаты анализа хорошо согласуются с данными гидрологии. Коэффициент корреляции между процентом тепловодных видов в общем количестве показательных видов на данной станции и глубиной места равен 0,945 при интервале глубин 25 м и 0,999 при интервале 100 м для всего района в целом. Прибрежные мелководья заняты только холодноводными видами; начиная с глубин около 100 м появляются наиболее выносливые тепловодные виды, на 150—175 м они часты, начиная со 175 м тепловодные виды преобладают. Холодноводные виды на глубинах 350—500 м почти не встречаются. Проб с глубин больше 500 м у нас, к сожалению, не было, но по гидрологическим данным известно<sup>(14)</sup>, что смена атлантических водных масс холодными донными водами Гренландского моря с их высокоарктической глубоководной фауной происходит на глубине порядка 700—800 м.

Итак, атлантическая теплолюбивая фауна занимает узкую (15—30 миль) полосу на материковом склоне между изобатами 100 и 700—800 м, протягивающуюся вдоль всех берегов Западного Шпицбергена. В пределах этой полосы можно выделить еще более узкую полосу — на глубинах от 200 до 300—600 м, где бореальные виды решительно преобладают над арктическими.

По мере продвижения на север более теплолюбивые виды постепенно выпадают. Многие бореальные виды, обитающие у берегов Норвегии и западного Мурмана (как *Echinus esculentus*, *Pseudarchaster parelii*, *Munida sarsi*), вообще не доходят до Шпицбергена, *Sipho glaber* встречен только до 75°45' с. ш., *Ceramaster granularis* и *Poraniomorpha hispida* до 76°40', *Crania anomala* и *Poromya granulata* до 78° и т. д. Если по всему району в целом число находок тепловодных видов составляет 43% от общего числа находок показательных видов, а по району южнее 77°30' с. ш. 59%, то по району севернее этой параллели — лишь 5%. Зона преобладания бореальных видов выклинивается у южного вхо-



да в Исфиорд (78° с. ш.). Наиболее далеко на север проникают *Eunephthya florida*, *Sabinea sarsi*, *Lithodes maja*, *Hippasteria phrygiana* и др. У нас не было сборов севернее 79°30' (на этой широте также были найдены тепловодные виды), но благодаря любезности В. М. Колтуна нам удалось ознакомиться с результатами обработки его сборов, сделанных осенью 1955 на ледорезе «Литке» севернее Шпицбергена и Земли Франца-Иосифа (14). Там влияние теплых вод также сказывается на глубинах от 200 до 600–800 м. Больше всего тепловодных животных было найдено на станции № 4 (80°55', 8 с. ш., 17°12' в. д., 477 м), в том числе *Pontophilus norvegicus*, *Sabinea sarsi*, *Lithodes maja*, *Astarte sulcata* и др. Однако на той же станции найдено уже много и холодноводных видов, как *Yoldiella persei*, *Astarte aculeata*, *Gorgonocephalus eucnemis* и др. Далее на восток проникают лишь немногие, наиболее выносливые северо-бореальные виды.

На своем пути к северу атлантические воды входят во все углубления шпицбергенского шельфа, например в подводные продолжения фиордов. Однако мощность струй, входящих в эти углубления, невелика, и наиболее глубокие впадины их заняты холодными водами с высокоарктической фауной. Это хорошо видно на примере Исфиорда. Если на глубинах 150–200 м процент тепловодных видов там такой же, как на этой же глубине в других частях северной (севернее 77°30') половины района (37%), то на глубинах 200–300 м этот процент в три с лишним раза ниже (15% против 50%). Проникновение атлантических вод в Исфиорд затрудняется еще и тем, что вход в него с юга и юго-запада прегражден подводным хребтом с глубинами над ним меньше 150 м. Атлантические воды входят в этот фиорд с северо-запада по его южному склону, на северном тепловодные виды не встречаются.

Весьма характерна и донная фауна района воздействия вод Южного Шпицбергенского придонного холодного течения. На одной из станций в струе этого течения (76°02', 2 с. ш., 15°35', 5 в. д.) на глубине 370 м встречены при температуре —1,07° такие холодноводные виды, как *Lima hyperborea*, *Poraniomorpha tumida*, *Euryrgus scaber* и др., а из тепловодных животных лишь *Hyas coarctatus*.

Таким образом, можно охарактеризовать зоогеографическую принадлежность донной фауны Западного Шпицбергена. Зона преобладания тепловодных видов (рис. 1), с ее типично бореальным биоценозом губки *Geodia baretii*, значительным количеством бореальных животных и почти полным отсутствием арктических элементов является, без сомнения, окраиной Европейской подобласти Северо-Атлантической бореальной области, кончающейся, таким образом, не у южного склона Западного желоба Баренцева моря, как считалось ранее (8, 13), а у входа в Исфиорд. Прибрежные районы принадлежат к Арктической области. Между этими районами лежит переходная зона, в которой встречаются как арктические, так и бореальные виды. Наличие такой переходной зоны вообще характерно для районов смены фауны (16).

Полярный научно-исследовательский институт  
морского рыбного хозяйства и океанографии  
им. Н. М. Книповича

Поступило  
13 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Nansen, Spitzbergens Waters, Oslo, 1915. <sup>2</sup> В. К. Агенов, О динамике вод Баренцева моря, М.—Л., 1946. <sup>3</sup> М. М. Адров, Научно-техн. бюлл. Полярн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океанограф., 3 (7) 49 (1958). <sup>4</sup> A. J. Lee, Ann. Biol., 12, 13 (1955). <sup>5</sup> H. W. Hill, ibid., 13, 11 (1956). <sup>6</sup> S. Ekman, Tiergeographie des Meeres, Leipzig, 1935. <sup>7</sup> H. Borch, Mitt. Zool. Museum Berlin, 19, 7 (1933). <sup>8</sup> П. В. Ушаков, Морск. атлас, 2, лист 38 6, 1953. <sup>9</sup> Е. Ф. Гурьянова, Боксплавы морей СССР и сопредельных вод, М.—Л., 1951. <sup>10</sup> З. А. Филатова, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 23, 195 (1957). <sup>11</sup> R. W. Blacker, Fish. Invest., Ser. 2, 20, № 1 (1957). <sup>12</sup> В. А. Бродская, Л. А. Зенкевич, Тр. Всесоюзн. научно-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океанограф., 4 (1939). <sup>13</sup> З. А. Филатова, Тр. Полярн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океанограф. 2 (1938). <sup>14</sup> В. Т. Тимофеев, Пробл. Арктики, 2, 41 (1957). <sup>15</sup> Л. Л. Белакшин, там же, 1, 123 (1957). <sup>16</sup> К. Н. Наси, ДАН, 122, 1011 (1958).

М. Ф. НЕЙБУРГ

## ПАЛЕОБОТАНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТРИАСОВЫХ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 25 II 1959)

Континентальные отложения триаса не были установлены в Печорском бассейне, хотя и предполагались здесь местами.

В июне 1958 г. геолог Коми-Ненецкого геологического управления В. Македонов передал мне образцы керна с растительными остатками для определения возраста заключающих их пород. КERN происходит из скважины ДК-5, на левобережье р. Б. Сыни, у железной дороги, на площади распространения «бурой толщи» Е. В. Воиновой, которая относила эту толщу к триасу, то к верхам перми, тогда как А. Л. Яншин, на основе анализа палео-геологических данных этого исследователя, намечал здесь район вероятного распространения угленосного триаса (2, 5).

Изучение фрагментов листьев позволило дать заключение о том, что породы по скважине № ДК-5 не имеют отношения к перми, но принадлежат уже новой угленосной толще верхнетриасового возраста, которая, по всей вероятности, входит в состав верхов верхней — хейягинской серии печорского разреза. Вместе с тем, неясные остатки, доставленные Н. В. Шмелевым также из верхов этой серии еще в 1955 г., теперь, при сравнительном их изучении с материалом с р. Б. Сыни, позволяют наметить наличие отложений верхнего триаса и в юго-западном Пай-Хое, по р. Хей-Яге\*.

Разрез по скважине записан, с послойным сбором флоры, Ф. И. Енцовой. Контакт с подлежащими породами неизвестен, а сверху породы триаса, общей мощностью 300 м, перекрыты четвертичными отложениями. В глинистых и песчано-глинистых породах, с пропластками углей, определены следующие 10 форм: *Equisetites* sp., *Paracalamites* sp., *Danaeopsis* sp., *fecunda* Halle, *Cladophlebis* cf. *parvifolia* (Compter), *Cladophlebis* sp., *Pteris nerviconfluens* Brick, *A. Entsovae* sp. n., *Glossophyllum synense* sp. n., *Carpolithes oviformis* sp. n., *Carpolithes* sp.

Основным элементом флористического комплекса является гинкговое — *Glossophyllum synense* sp. n. (рис. 1 б — г; рис. 2 д — ж). Типичный вид *G. florini* Kräus. описан из среднего кейпера Лунца Австрии на основе отпечатков листьев, которые раньше относились к кордиатовому *Noeghrathiopsis* (8). Недавно этот вид описан и из нижнего кейпера Германии.

Наш вид при большом сходстве с *G. florini* отличается от него менее постепенным суживанием параллельно-крайнего листа к черешковидному основанию и закругленно-конусовидной верхушке, более частыми жилками меньшими размерами устьичных аппаратов при общем их сходстве. Печорского растения кутикула нижней поверхности листа с сосочками, устьичные аппараты моно-дициклические, погруженные замыкающие клетки окружены 6—7 побочными клетками, с сосочками, прикрывающими устьице. Кутикула верхней поверхности со слабо выраженными сосочками или без них, устьица более редкие, отдельные среди них более крупные.

С точки зрения возраста остановимся еще на четырех формах с Б. Сыни. Один отпечаток папоротника вполне сравним с *Cladophlebis* cf. *par-*

\* Результаты изучения доложены мной на Всесоюзном совещании по уточнению схемы стратиграфии мезозоя Русской платформы 10 XII 1958 г. Образцы хранятся в Геологическом институте АН СССР под № 3720.

*vifolia* (Comp.), известным из нижнего кейпера Германии (рис. 1 *д*). Обычным видом является *Aipteris nerviconfluens* Brick, установленный в нижней или средней кейперской флоре курашасайской свиты бассейна р. Илека Южном Приуралье (<sup>1</sup>). Принадлежность вида к цикадсфитам устанавливается по строению эпидермиса (рис. 1 *е*; рис. 2 *в*). Фрагмент узко-

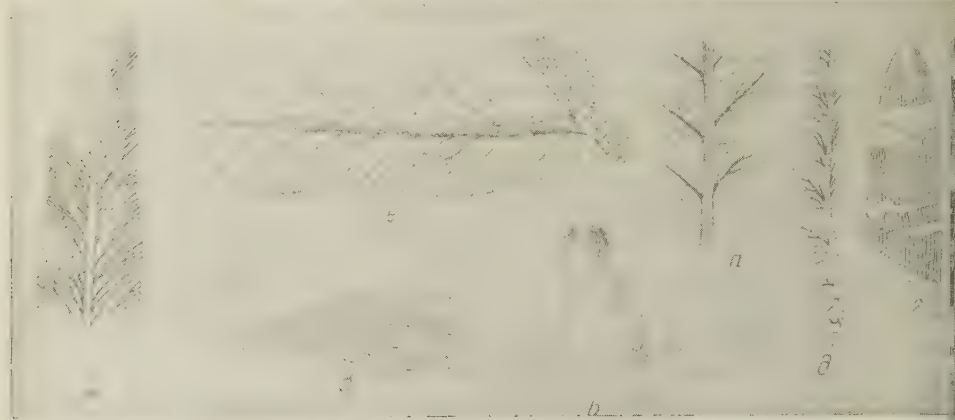


Рис. 1. *а* — *Cladophlebis* sp., *б* — *г* — *Glossophyllum synense* sp. n., *д* — *Cladophlebis* cf. *parvifolia* (Comp.), *е* — *Aipteris nerviconfluens* Brick, *ж* — *Danaeopsis* aff. *fecunda* Halle. *б* — нат. вел.; *а*, *е*, *ж* — 1,5×; *д* 2 ×

тениоптероидного листа с неясным жилкованием формально мог бы быть отнесен к *Doratophyllum* Harris (рис. 2 *г* — *г*'''). При сравнительном изучении выяснилось большое сходство в строении эпидермиса этого листа и эпидермиса *Aipteris nerviconfluens*, позволяющее указать этот лист так же отнести к роду *Aipteris*. Отличия в деталях строения эпидермиса явились основанием для выделения его в новый вид — *A. Entsovae* sp. n. Отличия эти выражаются в большей степени кутинизации и развитии бородавочек на внешних стенках, особенно верхней поверхности эпидермиса, у нового вида вертикальные стенки нижнего эпидермиса просто неравномерно утолщены, тогда как у *A. nerviconfluens* утолщение стенок обычно зигзагообразное или четковидное. Устьичные аппараты того же эпидермиса у *A. Entsovae* ясно дициклические, чего нельзя сказать о предыдущем виде.

Род *Aipteris* как бы осуществляет здесь преемственность еще с пермской флорой Урала, но рассмотренные виды напоминают также и представители нижекейперского рода *Scytophyllum* Bornem. не в меньшей степени, чем нижепермского *Aipteris*. Этот важный для облика нашей верхнетриасовой флоры вопрос должен решаться на лучшем материале, чем имеющийся, поэтому печорские виды здесь оставлены в роде *Aipteris*. Верхнетриасовый род *Danaeopsis* представлен обрывком верхушки по-видимому, спороносного пера и сонаходимого с ним фрагмента пера с отпечатками спорангиев (рис. 1 *ж*; рис. 2 *а* — *б*'). Видовое определение затруднено ограниченностью остатков, хотя жилкование листа и спорангии напоминают *D. fecunda* Halle, описанную из рета Шенци, но отличаются несколько иной формой спорангии с их почковидное вдвое большей величиной, поэтому эти остатки отмечаются как *Danaeopsis* aff. *fecunda* Halle. (<sup>2</sup>). Этот вид теперь известен из Китая (свита Яньчжан, возможно из среднего кейпера; Сы усматривает этот вид и среди тех видов рода, которые описаны М. И. Брик из курашасайской свиты бассейна р. Илек (<sup>3</sup>). Наконец, из верхнекейперской свиты юго-западного Пай-Ху (сборы Н.В. Шмелева, 1955 г.) удалось определить *Glossophyllum* sp. *Astrothea meriani* (Brongn.) Stur — растение, известное из среднего кей-



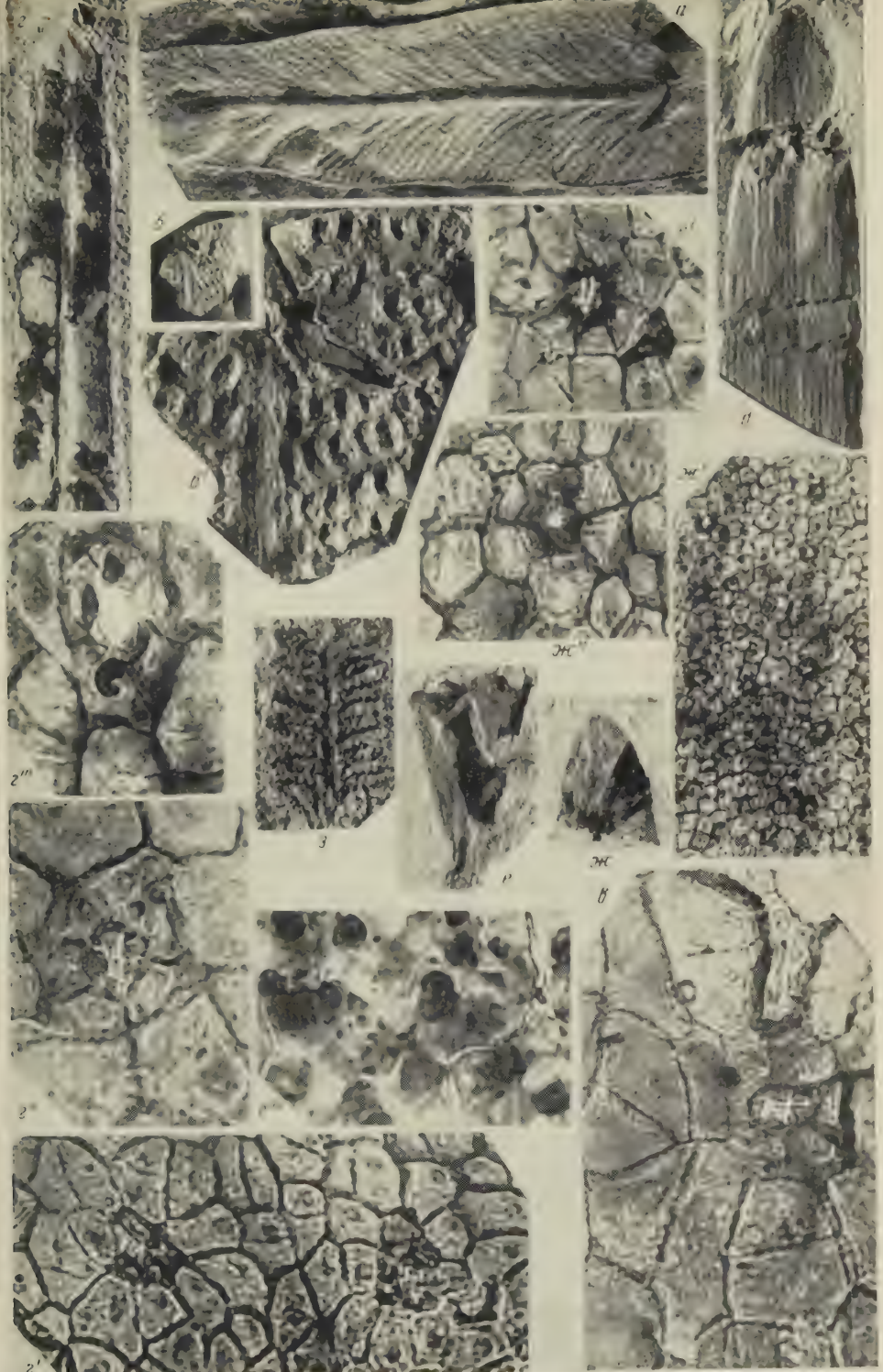


Рис. 2. *a*—*b'* — *Danaeopsis* aff. *fecunda* (Halle: *a*—3×, *b* и *b'* — участок спороносного пера, нат. вел. и 4×; *в* — *Apteris nerviconflua* Brück' устьичный аппарат нижней поверхности эпидермиса, 300×; *г*—*г''''* — *A. Entsovae* sp. n. *г* — голотип, 2×; *г'* — устьичные аппараты нижней поверхности эпидермиса 150×; *г''* и *г'''* — то же 300×; *г''''* — первая поверхность эпидермиса 300×; *д* — *ж'* — *Glossophyllum yuense* sp. n. *д* — 2, *г* и *ж* — голотип нат. вел., *ж'* — нижняя поверхность эпидермиса 90×, *г'* и *ж'* — то же 300×; 3 — *Asterotheca meriani* (Brongn.) Stur., нат. вел.



а Швейцарии, Австрии, С. Америки и кейпера Китая и представленное казанной свите фрагментом лекоптерондного спороносного пера, несущего с каждой стороны жилки 5—6 синангиев (рис. 2 э). С. Н. Наумовой удалось выделить споры типа *Monoletes*, сравнимые со спорами, известными для этого вида (<sup>6</sup>).

Растения с р. Б. Сыни и с Пай-Хоя обнаруживают ясное сходство с теми, которые известны из среднекейперских флор Германии, Австрии и других территорий, как *Glossophyllum synense* sp. n. и *Asterotheca meriani* (Englm.) Stur, или же нижнекейперских флор Германии, как *Cladophlebis parvifolia* (Compter), *Aipteris nerviconfluens* Brick и *A. Entsovae* sp. n. Это позволяет верхнетриасовые отложения Печорского бассейна, содержащие более обильного материала по флоре, рассматривать как нижнекейперские. При этом слои с флорой с р. Б. Сыни и с Пай-Хоя могут быть не одновозрастны в пределах указанного промежутка времени.

Были предположения о присутствии триасовых отложений и в других частях Печорского бассейна, например по рр. Нече и Адзье (<sup>5</sup>). Однако новые материалы по флоре из нечинской угленосной толщи и по р. Адзье вызывают все же, как и прежде, на высокие горизонты верхней перми *eggerathiopsis* Clerci (Zal.) Neub. с сопутствующим комплексом) и пока не содержат данных для выделения здесь триаса. Флора из угленосных отложений р. Заостренной (левый приток р. Усы), из плешшорских песчаников, также вполне сопоставляется с флорой из верхнепермской части разреза Адзьи (в пределах обнажения № 32-А Чернова). Это, конечно, не значит, что при последующих исследованиях не будут обнаружены еще триасовые отложения, которые в разрезе Печорского бассейна теперь называют палеоботанически. Флора из верхнетриасовых отложений бассейна не является оригинальной и принадлежит к типу кейперской флоры, основные элементы которой очень устойчивы и широко распространены в Евразии. Такое сообщество, как *Glossophyllum*, *Aipteris nerviconfluens* Brick, *Danaeopsis*, является общим с флорой курашасайской свиты Приуралья и позволяет проводить возрастное сопоставление этой свитой верхнетриасовых отложений Печорского бассейна. Присутствие в курашасайской флоре еще папоротника *Bernoullia*, так же как и в курайлинской свите, сближает флору этих свит, с одной стороны, с флорой среднего кейпера Лунца Австрии и Базеля Швейцарии и с другой — с флорой среднего кейпера Германии, а с другой стороны — с флорой кейперской формации Яньчжан Китая (<sup>9</sup>), с которой также имеются черты сходства и у печорской флоры. Несомненно, указанное основное сообщество входит в состав суракайской флоры Башкирии, которая В. Д. Приуральской относилась к триасу. А. Л. Яншин относил содержащие эту флору к низам верхнего триаса, но при этом некоторые общие формы, например с курашасайской или кейперской печорской флорой, приведены под другими названиями, что затрудняет сравнение этих флор.

*Glossophyllum*, по-видимому, был основным членом многих кейперских флор, выступая в них в том или ином местном комплексе растений. Значение его может иметь большое значение при разработке стратиграфии континентального нижнего мезозоя Северной Евразии. Но, чтобы убедиться в широком распространении этого рода, необходимо пересмотреть некоторые ранее установившиеся представления с учетом новейших данных. Так, уже давно из верхнетриасовых флор Памира и Суракай было выделено несколько видов рода *Yuccites*, первоначально установленные из нижнего триаса Вогез. Затем виды рода были описаны из бассейна Илек (<sup>1</sup>), появились в нижнемезозойской флоре восточного склона Урала, хотя это растение неопределенного систематического положения, но его все же включали в *Cordaitales*. Между тем, отпечатки листьев, относящиеся к *Yuccites* из верхнего триаса р. Илек, существенно отличаются от тех, которые описаны от этого рода — *Y. vogesiacus* Schimper et Moug. — проводящим пучком, более чем двойным, в основании листьев, что сближает их как раз с пред-



ставителями рода *Glossophyllum* Kräusel. Хотя строение эпидермиса д. листьев с р. Илек неизвестно, но и по морфологическим данным мож. уверенно предполагать, что если не все, то большая часть «*Yuccites*» описанных из верхнетриасовых отложений Южного и Восточного Приурал. (и Памира), относится не к этому роду и не к кордаитам, а к гинкговым. именно к роду *Glossophyllum* Kräusel. О возможной принадлежности «*Yuccites*» *spathulatus* Pryn. из бассейна р. Илек к *Glossophyllum* давно еще высказался Сы при установлении им этого рода, под знаком воп. са, из верхнего триаса формации Яньчжан <sup>(9)</sup>. Н. А. Шведов, разделяя п. в. введенное мнение Сы, также отнес некоторые юкцитовидные листья к *Glossophyllum* (?) *spathulatum* (Pryn.) Schv. из верхнетриасовых отложений Во. Таймыра <sup>(3)</sup>.

Далее — иногда фрагментарные остатки листьев *Glossophyllum* мож. принять за листья кордаита *Noeggerathiopsis*, как это, по-видимому, и п. изошло при определении флоры Суракая. Именно только отсюда, наряд. «*Yuccites*», указываются также и остатки предполагаемого *Noeggerathiopsis*. При этом одни исследователи используют наличие здесь кордаита и. лишний аргумент для «удревнения» отложений в пределах нижнего мезоз. а другие считают, что присутствие *Noeggerathiopsis* в триасовой суракайс. флоре опорачивает значение кордантов для установления, в частности, п. ского возраста.

Однако род *Noeggerathiopsis* на Русской платформе, Урале и Сибири, градируя до мелколистных форм, исчез уже к концу верхней перми, уступ. место хвойным, гинкговым и другим группам, появившимся уже в вер. палеозоя. Поэтому остатки из верхнего триаса Суракая нуждаю. в тщательной проверке: не окажутся ли они принадлежащими так. к *Glossophyllum*, как это случилось с «*Noeggerathiopsis*» из средн. кейпера Лунца в Австрии и как предполагает Крейзель для *Noeggerathiopsis* из рэа Тонкина. На основании предварительных определ. обрывков лентовидных листьев не следует поспешно, по крайне м. в Северной Евразии, устанавливать *Noeggerathiopsis* в мезозое и слиш. торопливо считать значение этого рода для пермского возраста спсроченн.

Итак, изучение растительных остатков из скважины № ДК-5 в бассе. р. Б. Сыни и с р. Хей-Яги в Пай-Хое позволяет теперь с несомненност. установить верхнетриасовые отложения и в Северном Приуралье — в. пчорском бассейне, охарактеризованные той же самой, широко распрост. ненной ниже-среднекейперской флорой, как и в Южном Приуралье. П. знаки угленосности в этих отложениях указывают, что углесбразование. ограничивалось здесь пермью, но продолжалось (или возобновилось) в. триасе. Следовательно, верхнетриасовая угленосная толща бассейна р. Сыни должна относиться не к печорской серии, а к хейягинской, буд. в какой-то мере синхронична верхнетриасовым отложениям Пай-Хоя. ли при этом учесть прежние указания на предварительные определения. более нижних горизонтов хейягинской серии ганоидных рыб, имеющих. пермский, а скорее эотриасовый сблик <sup>(4)</sup>, то, по-видимому, вся хейягинс. серия относится уже к триасу, и разрез перми Печорского бассейна зак. чивается верхнепермской печорской серией.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступила  
23 II 1959.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Брик, Тр. ВСЕСГЕИ, 1952. <sup>2</sup> Е. В. Воинова, Зап. Всерос. м. рал. общ., ч. 64, № 2 (1935). <sup>3</sup> Н. А. Шведов, Собр. статей по палеонт. и с. тиграфии, в. 7, Инст. геол. Арктики, 1958. <sup>4</sup> Н. В. Шмелев, Матер. Свещ. итогам геол. и геол.-разв. работ, проведенных на территории Коми АССР 1948—195. (1955). <sup>5</sup> А. Л. Яншин, Изв. АН СССР, ОМОН, № 4, 511 (1936). <sup>6</sup> D. C. B. rdwaj, H. P. Singh, Palaeobotanist, 5, 2 (1956). <sup>7</sup> T. G. Halle, Arkiv f. 17, 1 (1922). <sup>8</sup> R. Kräusel, Palaeontographica, 77, Abt. B, Lief. 2 (19. <sup>9</sup> H. C. Sze, Palaeontologia Sinica, № 139, New Series A, № 5 (1956).

Т. М. ЯКОВЛЕВА

**ЩЕЛОЧНАЯ ФОСФАТАЗА МАКРОФАГОВ, РАЗВИВАЮЩИХСЯ  
ИЗ ЛИМФОЦИТОВ КРОВИ ЛОШАДИ IN VITRO**

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 6 IV 1959)

В данной работе было продолжено исследование определения мест активности фосфатазы в макрофагах, развивающихся из лимфоцитов крови лошади *in vitro*. Культивирование лейкоцитов крови лошади проводили в специальных маленьких чашечках в термостате при температуре 38°. Через 24, 48 и 62—64 часа культивирования содержимое чашечки отцентрифугировали. Прозрачную сыворотку осторожно оттягивали пипеткой, оставшиеся на дне пробирки лейкоциты наносили по каплям на предметное стекло и готовили мазки (<sup>1</sup>). Как только мазок подсыхал, его немедленно фиксировали ацетоном, охлажденным до температуры 5—9°. Определение активности фосфатазы проводили согласно методу Гомори, несколько нами уточненному и подробно описанному в предыдущих работах (<sup>2,3</sup>). В качестве субстратов были использованы аденозинтрифосфорная кислота (АТФ), рибонуклеиновая кислота (РНК-1)\* и Na-β-глицерофосфат (<sup>4</sup>); pH инкубационного раствора варьировали в пределах от 7,5 до 6; время инкубации было около 1 часа. Места активности фосфатазы приобретали коричневую, почти черную окраску.

При культивировании в сывороточной среде эозинофилы и нейтрофилы не испытывали никаких морфологических преобразований. Нейтрофилы в некоторых случаях быстро погибли, в некоторых часть их сохранялась и могла быть наблюдаема даже через 62—64 часа культивирования. Эозинофилы более устойчивы, и их всегда можно было наблюдать в достаточном количестве через такое же время культивирования. При использовании в качестве субстратов АТФ, РНК и Na-β-глицерофосфата и при различных pH инкубационного раствора локализация фосфатазы в нейтрофилах и эозинофилах такая же, как в таковых в свежеполученной сыворотке. Можно говорить лишь о несколько более слабой интенсивности окраски, и то не во всех случаях. Поэтому вопрос об эозинофилах и нейтрофилах в данной работе больше рассматриваться не будет.

Как указывает Г. К. Хрущов (<sup>5</sup>), морфологические изменения при культивировании начинают претерпевать лимфоциты и моноциты, последовательно превращаясь сначала в полибласты и затем в макрофаги. Мы в данной работе рассматривали только лишь изменения лимфоцитов.

При реакциях на обнаружение мест активности фосфатазы в лейкоцитах мазков свежей крови лошади при инкубационном времени 1 час и меньше лимфоциты были заметны только как тени или совсем не были заметны, какой бы из использованных в качестве субстратов препарат мы ни употребляли. Это можно сказать о всех типах лимфоцитов — больших, средних, малых. Изученные нами изменения лимфоцитов при их культивировании несомненно относились к средним и малым лимфоцитам. Эти два типа лимфоцитов мы не разделяли, так как подобное разделение требовало бы специаль-

\* Препарат описан в статье (<sup>4</sup>).

ных окрасок и специальной работы. Наблюдать преобразование лимфоцитов в полибласты и затем в макрофаги можно было только при pH инкубационного раствора 8,2 и более щелочных его значениях, наиболее же четкая картина была при pH 9,0—9,6, какой бы из трех указанных препаратов ни был бы использован в качестве субстрата. При более кислых значениях pH полибласты и макрофаги были просто не заметны.

Рассмотрим теперь, какие изменения претерпевают лимфоциты при культивировании их в сывороточной среде при применении нашей методики на обнаружение мест активности фосфатазы. Через 24 часа культивирования при окраске мазка азур-эозином или каким-либо другим гистологическим методом можно было наблюдать лимфоциты, скопившиеся по краям мазка. Ядра их становились более светлыми, цитоплазма амебoidalной. Рядом с ними всегда можно было видеть лимфоциты абсолютно неизменившиеся. После применения методики на обнаружение мест активности фосфатазы при инкубационном времени не больше одного часа лимфоциты, как правило, все так же оставались или совсем незаметными или заметными как слабые тени. Это можно было наблюдать со всеми использованными нами в качестве субстратов препаратами.

Только в редких случаях через 24 часа культивирования можно было встретить лимфоциты с окрашенной в темно-коричневый цвет цитоплазмой, что вообще характерно для следующих суток культивирования.

Через 48 час. культивирования общая картина мазка менялась; преобразующиеся лимфоциты становились заметными. Неизменившиеся лимфоциты все же были заметны только с дополнительной гистологической окраской. Превращение различных лимфоцитов в макрофаги происходило с различной скоростью и поэтому на одном и том же мазке можно было найти как неизменившиеся лимфоциты, так и первые стадии превращения их в полибластов и макрофагов в разгаре своей фагоцитарной деятельности. Картина «48-часового» мазка сохранялась и через 62—64 часа культивирования, поэтому наиболее рационально рассмотреть превращение лимфоцитов в макрофаги на одних и тех же мазках, зафиксированных через 48 и 62—64 часа.

Ниже мы даем описание преобразования лимфоцитов в макрофаги при культивировании их в сывороточной среде с использованием в качестве субстратов АТР, РНК и Na- $\beta$ -глицерофосфата, при pH 8,2—9,6.

Цитоплазма лимфоцита начинала увеличиваться и приобретала неправильную амебoidalную форму подвижной клетки. Ядро становилось светлым почти неокрашенным. Такую картину мы могли наблюдать при использовании в качестве субстратов всех трех препаратов. Ядрышко становилось отчетливо заметным, но почти неокрашенным в случае, если в качестве субстрата использовалась АТФ, и интенсивно окрашенным, если использовалась РНК; с Na- $\beta$ -глицерофосфатом наличие ядрышка нам наблюдать просто не удалось (рис. 1, 1а и б, 2, рис. 3, а и б). Изменения идут дальше. Размеры цитоплазмы и ядра клетки начинали все более увеличиваться. Цитоплазма при этом оставалась все так же интенсивно окрашенной. Ядро продолжало быть или не окрашенным вообще, или окрашенным слабо, вероятно за счет интенсивно окрашенной цитоплазмы, находящейся над ядром (не надо забывать, что перед нами не срез, а мазок). На этой стадии развития ядрышко становилось интенсивно окрашенным при использовании в качестве субстратов всех трех препаратов (рис. 1, 4).

На этой стадии лимфоцит уже можно считать превратившимся в полибласт. Затем полибласт становился макрофагом: он начинал фагоцитировать. Размеры макрофага по сравнению с лимфоцитом были очень большими. Весь он был полон фагоцитированными обломками клеток крови главным образом нейтрофилов, эозинофилов и лимфоцитов. Обломки нейтрофилов и эозинофилов были интенсивно окрашены в черно-коричневый цвет в тех же частях, что и в сохранившейся клетке; фагоцитированные же лимфоциты так же почти все бесцветны.



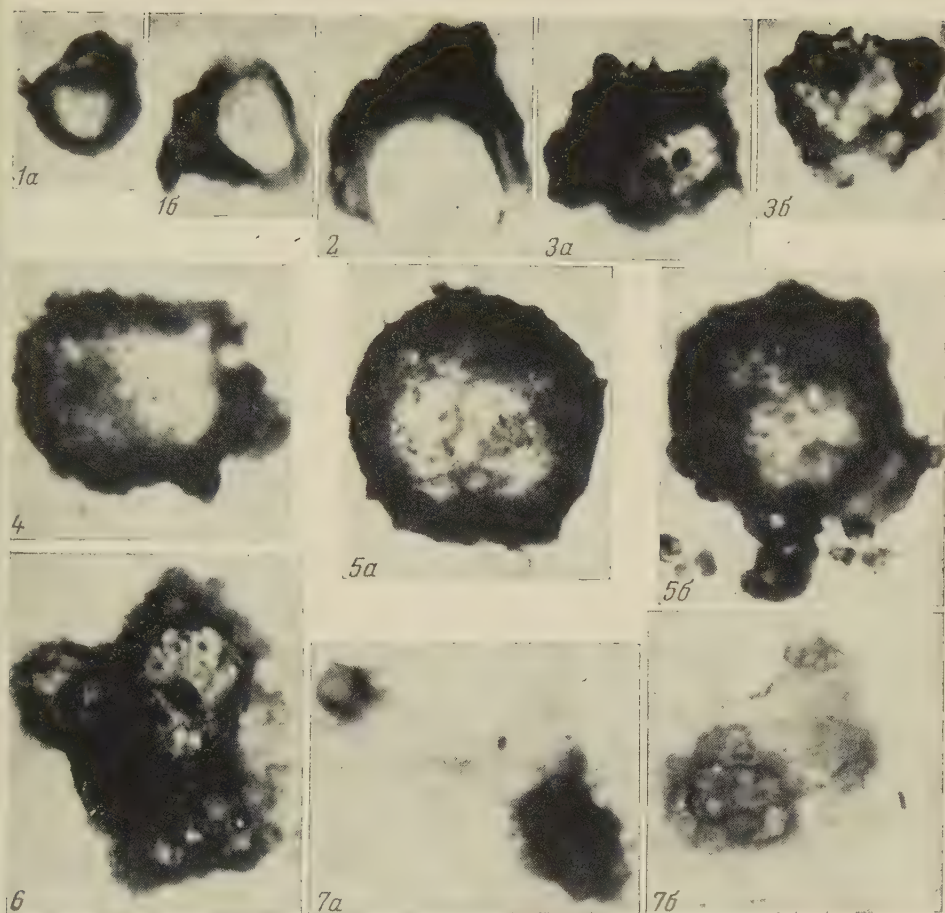


Рис. 1. 1—3 — превращение лимфоцитов в полибласты: 1 — субстрат — АТФ, культивирование 48 час., рН 9,0 (а — инкубация 1 час 6 мин., б — 1 час 20 мин.); 2 — субстрат — Na-β-глицерофосфат, культивирование 24 часа, рН 9,0, инкубация 1 час; 3 — субстрат — РНК, культивирование 48 час., инкубация 1 час (а — рН 9,0, б — рН 9,3); 4 — полибласт, субстрат — АТФ, культивирование 48 час., рН 9,6, инкубация 1 час 10 мин.; 5, 6 — макрофаги: 5 — субстрат — АТФ, культивирование 48 час. (а — рН 9,0, инкубация 1 час 6 мин., б — рН 9,5, инкубация 1 час; 6 — субстрат — РНК, культивирование 48 час., рН 8,5, инкубация 1 час; 7 — клетки гистиоидной формы, субстрат — РНК, культивирование 48 час. (а — рН 9,0, инкубация 1 час, б — рН 8,4, инкубация 1 час). 806×. Увеличение при репродуцировании: 1—4 — около 2×, 5—1,5×, 6,7—1 : 1



Ядро макрофага оставалось иногда еще заметным, иногда становилось незаметным только после реакции Фельгена, и то не всегда, так как реакция Фельгена давала фагоцитированные остатки ядер других лейкоцитов. Ядрышко становилось менее отчетливым, а затем переставало быть заметным (рис. 1, 5 а и б, 6).

Через 62—64 часа культивирования, а иногда уже и через 48 час. можно увидеть макрофаги, находящиеся на пути превращения в гистиоидные клетки, особенно заметные при использовании в качестве субстрата РНК. Ядро начинало краситься в черно-коричневый цвет, цитоплазма становилась плотной и начинала занимать большое пространство, местами она содержала фагоцитированные включения. Ядрышко становилось совершенно незаметным (рис. 1, 7 а и б).

Таким образом, при использовании в качестве субстратов АТФ, РНК и  $\alpha$ - $\beta$ -глицерофосфата при pH 8,2—9,6 лимфоциты свежеполученной сыворотки не показывают активности фосфатазы и на мазке просто незаметны. Когда лимфоцит начинает превращаться в полибласт, в большинстве случаев через 48—64 часа культивирования, в его цитоплазме можно наблюдать интенсивное черно-коричневое окрашивание, характерное для мест активности фосфатазы. Эта интенсивная окраска цитоплазмы сохраняется у полибластов. В макрофагах она целиком маскирована фагоцитированными включениями, а при превращении макрофага в гистиоцит активность фосфатазы в цитоплазме снова уменьшается, почти исчезает. Ядро лимфоцита или полибласта не показывает активности фосфатазы и кажется лишенным структур, однако реакция Фельгена убеждает в том, что структуры ядра есть. При превращении макрофага в гистиоидную форму клетки мы наблюдаем возникновение активности фосфатазы в ядре, если в качестве субстрата была использована РНК. При превращении лимфоцита в полибласты ядрышко также оказывается интенсивно окрашенным. Однако если в качестве субстрата использовать АТФ, то это окрашивание наблюдается не с первых стадий превращения.

Оптимальное значение pH инкубационного раствора 9,0—9,6, хотя активность действия фосфатазы возможна и при pH 8,2. Локализация мест активности фосфатазы одинакова для всех трех субстратов на всех стадиях развития макрофага. Потемнение ядрышка с РНК, использованной в качестве субстрата, происходит несколько раньше, чем в случае, если в качестве субстрата используется АТФ; возможно, что это зависит от трудности проникновения субстрата через оболочку ядра, которая на ранних стадиях развития макрофага может быть плотнее, чем на более поздних. Все указанное говорит о том, что в данном случае мы имеем дело с неспецифической щелочной фосфатазой (моноэстеразой).

Мы знаем, что на мазках, приготовленных из свежеполученной сыворотки и инкубации продолжительностью не больше 1 часа, обнаружить наличие щелочной фосфатазы в цитоплазме и ядре лимфоцитов не удавалось. Однако через 48 час. культивирования в цитоплазме и ядрышке лимфоцитов, превращающихся в полибласты, появляется исключительная активность щелочной фосфатазы. Возможно, что это связано с самим процессом превращения лимфоцита в полибласт, а может быть, с появлением способности к движению и фагоцитозу. Возможно, что этот фермент в дальнейшем при превращении полибласта в макрофаг будет принимать участие в процессах переработки фагоцитированных обломков клеток крови. По Г. К. Хрунову, макрофаги, перерабатывая продукты распада зернистых форм, воздействуют своими активными ферментными системами на многие компоненты вороточной среды и одновременно обогащают ее переработанными продуктами распада специальных лейкоцитов. Таким образом, приобретая сыворотками активных свойств, после культивирования в них лейкоциты, не есть просто обогащение выделенными специальными лейкоцитами — теоретическими лейкоцитарными «трефонами», — но сложный процесс переработки среды под влиянием активных клеток, макрофагов (<sup>4</sup>). В резуль-



тате этого происходит создание активных веществ, необходимых для восстановительных процессов в тканях. Этим можно объяснить успешное применение «лейкоцитарной сыворотки» к лечению трудно заживающих ран.

При дальнейших преобразованиях макрофага мы наблюдали наличие фосфатазы в его ядре, если в качестве субстратов была использована РН. Возможно, что такая гистиоидная форма клетки находится на пути к гибели и это вызывает перемещение фосфатазы из цитоплазмы в ядро.

В заключение необходимо еще раз напомнить, что выявление мест активности фосфатазы производилось на мазках, приготовленных после центрифугирования лейкоцитарной сыворотки. Очень возможно, что центрифугирование приводит лейкоциты и макрофаги в состояние их наибольшей активности.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
4 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. К. Хрущов, Роль лейкоцитов крови в восстановительных процессах в тканях. Изд. АН СССР, 1945. <sup>2</sup> Т. М. Яковлева, ДАН, 109, № 5, 1035 (1956). <sup>3</sup> Т. М. Яковлева, ДАН 110, № 1, 145 (1956). <sup>4</sup> Г. К. Хрущов, Актовая речь. Лейкоцитарные факторы в восстановительных процессах в тканях, М., 1958, стр. 3.

Е. И. УСТИНОВА

## К ИЗУЧЕНИЮ МУЖСКОЙ СТЕРИЛЬНОСТИ У КУКУРУЗЫ

(Представлено академиком Н. В. Цициным 16 III 1959)

При разрешении проблемы гибридных сортов кукурузы большой практический интерес представляет использование явления мужской стерильности у материнских форм для удешевления производства гибридных семян. Изучение мужской стерильности у кукурузы ведется в США с 1931 г., к настоящему времени по этому вопросу опубликован ряд работ, из которых мы сошлемся только на некоторые (<sup>6, 11, 12</sup>). Установлено, что у этой культуры существует два вида мужской стерильности, передающейся по наследству: стерильность, обусловленная нарушением мейоза, и стерильность цитоплазматическая.

В настоящее время в США получен материал различного происхождения, обладающий цитоплазматической мужской стерильностью (<sup>3, 6, 11</sup>). Цитологическое исследование форм с цитоплазматической мужской стерильностью, предпринятое Родсом и др. (<sup>8, 9, 11, 12</sup>), показало, что в данном случае стерильность пыльцы является следствием дегенерации цитоплазмы во время роста и развития пыльцевых зерен после мейоза, который протекает с каких-либо отклонений от нормы.

У нас в СССР работы по изучению мужской стерильности начаты с 1947 г., они в основном ведутся селекционерами Хаджиновым и Галеевым (<sup>1</sup>), и уже имеются практически ценные формы с мужской стерильностью. В настоящем сообщении изложены результаты цитологического анализа форм кукурузы селекции Галеева (<sup>1</sup>), полученных с Кубанской опытной станции Всесоюзного института растениеводства: Слава стерильная (прогрессивный гибрид), самоопыленная линия стерильная 44 (4-го насыщения) и самоопыленная линия стерильная 64.

Эти формы были получены в результате отбора из самоопыленных линий последующего скрещивания между собой (<sup>1</sup>).

Все эти работы проводятся в селекционном плане. Из цитологических работ по изучению мужской стерильности в русской литературе имеется одна работа (<sup>3</sup>). Материал для цитологического анализа собиравался с 1957 г. на Ленинских горах, на опытном участке кафедры дарвинизма МГУ, в разные фазы развития мужских соцветий (с IV по VIII этапы органогенеза) и обрабатывался по общепринятой цитологической методике. При проведении настоящей работы принимала участие М. А. Одинцова. В ряду с приготовлением постоянных препаратов применялась методика анализа пыльцы в ацетокармине с просветлением в хлоралгидрате. Для определения крахмала в пыльце применялась окраска по Граму спиртовым раствором КJ. В качестве контроля для сравнения была взята пыльца мужских форм: Кабардинская белая зубовидная и Слава гибридная. Во всех случаях пыльцевые зерна изучались из цветочных почек разных частей соцветия, а именно — из цветков главной оси и боковых, причем чтобы представить представление, как идет развитие пыльцевых зерен по длине главной и второго порядка, они исследовались из верхней, средней и нижней частей каждой оси.

При просмотре соцветий до цветения (в фазе поздней трубки) уже можно определить степень стерильности той или иной формы, ибо, как правило, у стерильных форм пыльники в цветках меньших размеров, сморщенные и пыльцы в них мало; само соцветие имеет меньше боковых ссес и меньше цветочных почек и колосков.

Изучение онтогенеза археспориальных и материнских клеток пыльцы в процессе их преобразования в пыльцевые зерна показало, что как первое, так и второе деление мейоза проходит у стерильных (изученных нами) форм без каких-либо отклонений. В профазе первого деления, на стадии



Рис. 1. Диакинез в материнских клетках пыльцы у Славы стерильной.  $15 \times 90$

зигонемы и диплонемы, происходит конъюгация гомологичных хромосом и образование 10 бивалентов ( $2n=20$ ). В диакинезе биваленты резко укорачиваются и представлены в виде коротких и плотных комочков, они располагаются по периферии ядра близ оболочки (рис. 1). Ядрышко сохраняется только в раннем диакинезе. В начале первого деления мейоза происходит митоз в клетках тапетума, который у кукурузы развивается по секреторному типу; ко времени наступления диакинеза тапетум в пыльниках уже двуядерный (рис. 1).

В метафазе первого деления мейоза биваленты располагаются строго на экваторе веретена, и у стерильных форм никогда не наблюдалось каких-либо нарушений в отставании бивалентов, а также каких-либо отклонений в расхождении хромосом от экватора к полюсам в ранней и поздней анафазе (рис. 2). К концу первого деления часто ядра некоторых клеток тапетума снова делятся и наряду с двуядерными клетками встречаются трехъядерные (рис. 2б).



Рис. 2. Метафаза (а) и анафаза (б) первого деления мейоза в материнских клетках пыльцы у Славы стерильной.  $15 \times 60$

Стадия диад пыльцы (интеркинез) у кукурузы довольно продолжительна, и в телофазе первого деления всегда закладывается клеточная пластинка (рис. 3а). Формирование тетрад пыльцы происходит по сукцессивному типу, причем второе деление мейоза проходит очень быстро, также без каких-либо отклонений от нормы (рис. 3б).

Следовательно, стерильность пыльцы у изученных нами форм кукурузы не является следствием нарушений мейоза и не связана с поведением ядер в процессе развития материнских клеток в тетрады пыльцы (рис. 3б).

В процессе работы были проведены измерения пыльцевых зерен из цветочных почек, взятых из различных частей соцветия. Данные этих измерений показали, что величина пыльцевых зерен варьирует в малых пределах



коэффициент изменчивости от 5,5 до 13,7%), что также указывает на правильность прохождения мейоза в материнских клетках пыльцы.

Изучение одноядерных пыльцевых зерен у стерильных форм и у контроля (фертильная форма — Слава гибридная) показало, что цитоплазма пыльцевых зерен у стерильных форм мало зернистая, жидкая и располагается только по стенке пыльцевого зерна сравнительно небольшим слоем, содержит мало пластид и хондриосом, поэтому пыльцевые зерна при анализе ацетокармине кажутся пустыми, в то время как у фертильной пыльцы на той же фазе развития пыльцевых зерен цитоплазма густая, без вакуолей, с крупной зернистостью, богата пластидами и хондриосомами.

Как известно из цитозембриологической литературы, спермиогенез у кукурузы проходит в пыльцевых зернах еще за несколько дней до раскрытия пыльников. Проведенный нами анализ пыльцы на разных стадиях развития соцветий, начиная с фазы ранней трубки, показал, что спермиогенез у стерильных форм или совсем не происходит, или он останавливается после образования двужерной пыльцы. Образование спермиев в пыльце стерильных форм в нашем материале не наблюдалось.

Крахмал является основным запасным веществом в пыльцевых зернах кукурузы, о чем имеются соответствующие указания в литературе (<sup>6, 8, 11</sup>), убедительно показывающие, что содержание крахмала в цитоплазме пыльцы является надежным критерием ее фертильности. Проведенные наблюдения подтвердили это положение как нельзя лучше: пыльца контроля в спиртовом растворе К<sub>2</sub> интенсивно окрашивалась, в то время как пыльца частично стерильных форм слабо окрашивалась, а пыльца стерильных форм совсем не окрашивалась.

Пыльца стерильных форм также обеднена аскорбиновой кислотой, аминокислотами, гетероауксином и жирами. На основании проведенного биохимического анализа были установлены резкие различия по содержанию активных запасных веществ в цитоплазме пыльцы у стерильных форм, в сравнении с фертильными, причем наиболее четко выявились различия в содержании крахмала и аскорбиновой кислоты, что, по-видимому, и является одной из основных причин цитоплазматической стерильности у кукурузы.

В результате нарушения окислительно-восстановительного обмена в цитоплазме пыльцевых зерен вследствие обеднения крахмалом и аскорбиновой кислотой развитие пыльцевых зерен у стерильных форм не доходит до стадии спермиогенеза и в пыльниках перед их открытием происходит дегенерация пыльцы.

В цветках, готовых к открытию, у стерильных форм обычно мы наблюдали или совсем пустые пыльцевые зерна, имеющие только одни смятые оболочочки, или пыльцевые зерна с разрушающейся цитоплазмой и дегенерирующим ядром.

У частично стерильных форм, как, например, Слава стерильная, в пыльниках имеется в небольшом количестве фертильная пыльца (см. табл. 1).

Как видно из табл. 1, у Славы стерильной процент фертильной пыльцы составил 26,4%, в то время как у стерильных форм, полученных путем дальнейшего отбора на стерильность, а именно — у образцов 44 и 64 (см. табл. 1),

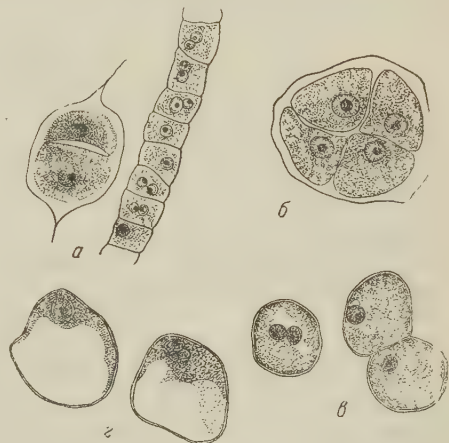


Рис. 3. Диада (а) и тетрада пыльцы (б) и стерильная (в) и фертильная (г) пыльца у Славы стерильной. 15 × 60

процент фертильной пыльцы выражен в долях процента (0,7—0,9%).  
Таким образом, на основании цитологического анализа пыльцевых зерен у изученных стерильных форм кукурузы было установлено, что стерильность пыльцы обуславливается дегенерацией цитоплазмы во время формирования мужского гаметофита.

Т а б л и ц а 1

Данные по фертильности пыльцы у различных форм кукурузы

| Форма  | Число<br>просмотр.<br>пыльцев.<br>зерен | В том<br>числе фер-<br>тильных | Процент<br>фертиль-<br>ности<br>пыльцы | Примечание                      |
|--|---|--------------------------------|--|---------------------------------|
| Слава фертильная (контроль)                        | 1417                                    | 1410                           | 99,6                                   | Пыльники вскрывали<br>нормально |
| Слава стерильная                                   | 8149                                    | 2150                           | 26,4                                   |                                 |
| Самоопыленная линия стерильная 44 (4-го насыщения) | 982                                     | 7                              | 0,7                                    | Пыльники не вскрывали           |
| Самоопыленная линия стерильная 64                  | 1061                                    | 10                             | 0,9                                    | То же                           |

Пыльцевые зерна у стерильных форм по сравнению с фертильными содержат ничтожно малое количество основных запасных веществ (крахмал, гетероауксин, аминокислоты, аскорбиновая кислота и др.), что, по-видимому, является одной из основных причин их нежизнеспособности.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
13 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. С. Галеев, Селекция и семеноводство, № 1 (1956). <sup>2</sup> Л. М. Джозефсон, Сельское хозяйство за рубежом, № 3 (1958). <sup>3</sup> Ф. М. Куперман, И. Я. Марьяхина, А. И. Байсугурова, Кукуруза, № 5 (1959). <sup>4</sup> А. А. Мкртчян, Бюл. научно-технич. информ. Армянского инст. земледелия, 2 (1957). <sup>5</sup> М. И. Хаджино, Бюл. научно-технич. информ. Краснодарский научно-иссл. инст. сельск. хоз., в. 7 (1957). <sup>6</sup> L. W. Briggles, a) Agron. J., 48, № 12 (1956); б) Agron. J., 49, № 10 (1957). <sup>7</sup> F. I. Clark, New Haven Connecticut, № 465 (1942). <sup>8</sup> L. M. Josephson, M. T. Jenkins, J. Am. Soc. agron., 40, № 3 (1948). <sup>9</sup> L. M. Josephson, Agron. J., 43 (1951). <sup>10</sup> U. Khoo, H. F. Stinson, Nat. akad. Sci., 43, № 7 (1957). <sup>11</sup> M. M. Rhoades, a) Science, 73 (1931); б) Agron. J., 44, № 1 (1952). <sup>12</sup> F. S. Wager, F. Dimmock, Canad. J. Agric. Sci., 34, № 1 (1954).

## МИКРОБИОЛОГИЯ

Л. Г. АЗОВА

## О МАСЛЯНОКИСЛОМ БРОЖЕНИИ НА СРЕДЕ С ЛАКТАТОМ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 31 III 1959)

Биологическое превращение молочной кислоты в масляную было открыто Пастером и связано с возникновением учения об анаэробнозе (<sup>1</sup>). Бейеринк (<sup>2</sup>) выделил из группы маслянокислых бактерий вид, названный им *Clostridium butyricum*, способный развиваться на солях молочной кислоты. Однако ряд исследователей указывает на трудности при попытке вызвать сбраживание лактата чистой культурой маслянокислых бактерий. Показано (<sup>3</sup>), что сбраживание лактата можно вызвать только смесью двух культур; вызвать брожение каждой культурой в отдельности не удалось. Проще брожение на пептон-лактатной среде удалось получить (<sup>4</sup>) лишь в том случае, когда вместе с чистой культурой маслянокислых бактерий прибавлялась культура *Bact. coli*, или молочнокислых бактерий, а также в случае прибавления к среде больших количеств дрожжевого автолизата — 30 об. %. До последнего времени экспериментально не было показано, какое участие принимает молочная кислота в процессе образования масляной кислоты, что, возможно, связано с указанными выше трудностями культивирования. В 1947 г. было впервые показано (<sup>5</sup>), что успех сбраживания молочной кислоты зависит от присутствия в среде уксусной кислоты. Исследуя продукты, образовавшиеся в конце брожения на среде с лактатом и уксусатом, авторы этого исследования показали, что количество молочной кислоты уменьшается, а образуется масляная кислота. Выделенную маслянокислую бактерию авторы отнесли к самостоятельному виду — *Clostridium lacto-acetophilum*.

Настоящая работа была поставлена с целью изучения вопроса о сбраживании молочной кислоты и о роли уксусной кислоты с учетом развития микробной культуры в динамике. Чистая культура маслянокислых бактерий была выделена из почвы и сбраживала глюкозу на среде с пептоном (при разных начальных pH: от 8,8 до 4,4) до уксусной и масляной кислот. Опыты с молочной кислотой проводились на среде: пептон 1,0%,  $\text{H}_2\text{PO}_4$  0,1%. Сюда прибавлялась либо одна молочная кислота в количестве 0,3 до 1,0%, либо молочная кислота вместе с каким-нибудь другим веществом. pH устанавливался прибавлением растворов NaOH и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Посевным материалом служила суточная культура (1%), полученная из спор на глюкозо-пептонной среде.

Показано, что молочная кислота, внесенная в среду в качестве единственного источника энергии, не сбраживается. Развитие не наступало при каком значении pH. Тогда к молочной кислоте были прибавлены различные вещества, отличающиеся по степени окисленности: муравьиная, уксусная, пропионовая, пировиноградная кислоты, глицерин, этиловый спирт.

Оказалось, что развитие возможно только на средах: молочная + уксусная и молочная + пировиноградная кислоты, т. е. в тех случаях, когда молочная кислота давалась в комбинации с веществом более окисленным, чем она сама. Другие, более восстановленные, вещества (пропионовая кис-



лота, глицерин, этиловый спирт) не могут заменить уксусную или пировиноградную кислоту в комбинации с молочной. Муравьиная кислота также не сбраживается. Следует указать, что в обоих случаях: молочная + уксусная или молочная + пировиноградная кислота — брожение начинается только при pH ниже 7,0. При pH 7,5 и выше развития нет.

Брожение на приведенных выше средах было изучено в процессе развития культуры. Опыты проводились в высоких пробирках объемом в 300–350 мл. По ходу развития брались пробы для анализов. Проводились следующие определения: pH — на потенциометре с хингидроном; урожай клеток — нефелометрически; пировиноградная кислота — бисульфитным

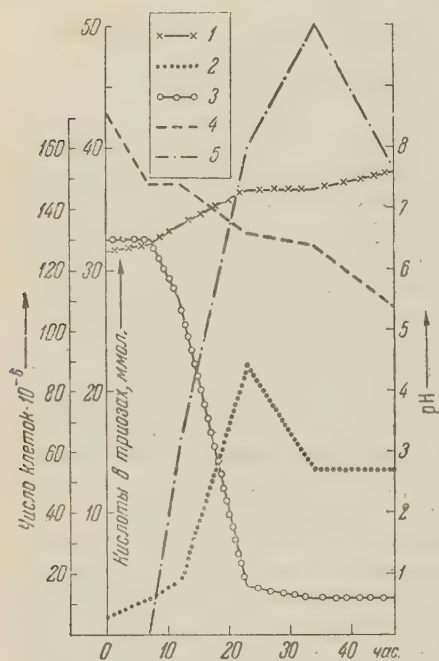


Рис. 1. Динамика брожения на среде: молочная кислота + уксусная кислота. 1 — pH, 2 — число бактериальных клеток, 3 — молочная кислота, 4 — уксусная кислота, 5 — масляная кислота

кислоты и увеличение числа клеток на 5–6 млн., однако начавшееся брожение вскоре останавливается. По-видимому, для сбраживания уксусной кислоты необходимо присутствие в среде какого-то восстановленного вещества. Таким веществом может быть молочная кислота.

Сбраживание молочной кислоты в присутствии пировиноградной. Данные этого опыта (рис. 2) показывают, что как и в предыдущем случае молочная кислота в первые часы развития не потребляется. Возрастание числа клеток начинается параллельно с потреблением пировиноградной кислоты. Образуется уксусная кислота. Через 6 час. начинает потребляться молочная кислота и одновременно в среде появляется масляная кислота, скорость образования которой совпадает со скоростью потребления молочной кислоты. В первой половине развития потребленная пировиноградная кислота целиком превращается в уксусную, но по мере замедления темпа развития количество образовавшейся уксусной кислоты отстает от потребленной пировиноградной. Последняя все больше вовлекается в синтез масляной кислоты. pH к концу брожения поднимается с 6,0 до 7,6. Число бактерий здесь почти вдвое больше, чем в предыдущем опыте.

Данные приведенных опытов показывают, что молочная кислота, как вещество достаточно высокой степени восстановленности, может использоваться культурой маслянокислых бактерий только в комбинации с более окисленными соединениями — уксусной или пировиноградной кислотами. Это указывает отсутствие развития как на одной молочной кислоте, так и при комбинации ее с более восстановленными веществами. В то же время изучение процесса в динамике позволило увидеть, что потребление молочной кислоты начинается только после того, как пройдут окислительные процессы, необходимые для начала развития.

Получить сбраживание молочной кислоты на средах более простого состава не удалось. При замене пептона парагиновой кислотой или карбоновыми кислотами + аммонийный азот бактерии развивались, как это имело место при сбраживании пировиноградной кислоты. Комбинации: молочная + уксусная и молочная + пировиноградная кислоты — на таких синтетических средах тоже сбраживались ни при каких значениях pH.

Способностью сбраживать молочную кислоту в присутствии уксусной и пировиноградной кислоты обладала не только изучаемая нами культура. При проверке двух культур маслянокислых бактерий, полученных из музея кафедры микробиологии МГУ, — *Clostr. butyricum* и маслянокислые бактерии из метантенка — оказалось, что ни одна из них не развивалась на средах с одной молочной кислотой. Прибавление же к последней уксусной и пировиноградной кислоты вызывало хорошее брожение. По-видимому, другие не сбраживающие лактат бактерии (<sup>3,4</sup>) могут использовать это соединение, если в среде имеется уксусная или пировиноградная кислота. Поэтому выделение особого вида *Clostr. lacto-acetophylum* кажется нам не совсем убедительным.

Приношу глубокую благодарность моему научному руководителю г-ну доц. В. Н. Шапошникову.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Пастер, Исследования о брожениях, М., 1937. <sup>2</sup> М. Beijerinck, т. по В. Н. Шапошникову: Техническая микробиология, М., 1947. <sup>3</sup> В. Н. Шапошников, И. П. Захаров, Тр. Хим.-фарм. инст., в. 18, 1929. <sup>4</sup> J. van Beijnum, Pette, Zbl. Bakteriол. Parasitenkunde, Infektionskrankh. u. Hyg., Abt. II, 93, 9/12, 8 (1935). <sup>5</sup> J. Bhat, H. Barker, J. Bacteriol., 54, 381 (1947).

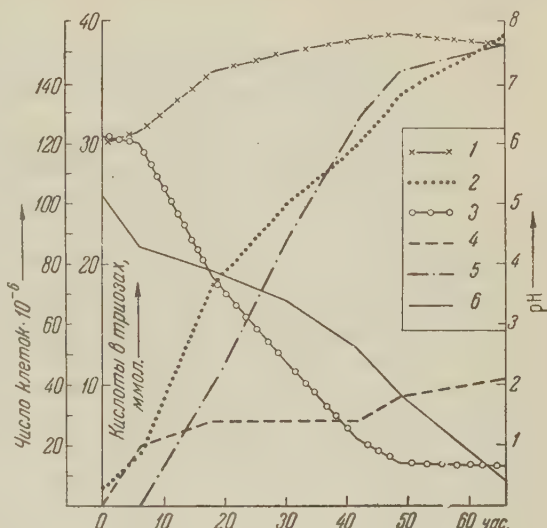


Рис. 2. Динамика брожения на среде: молочная кислота + пировиноградная кислота. Обозначения те же, что на рис. 1; 6 — пировиноградная кислота

С. Д. БАЛАХОВСКИЙ и И. В. КУЗНЕЦОВА

К ВОПРОСУ О ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ  $\beta$ -ИОНОНА  
(ВОЗДЕЙСТВИЕ  $\beta$ -ИОНОНА НА АДРЕНАЛИНОВУЮ  
ГИПЕРГЛИКЕМИЮ)

(Представлено академиком А. И. Опариным 6 IV 1959)†

Наблюдение за течением А-авитаминоза и опыт применения ретинола (витамина А) в медицине и экспериментальной биологии говорят о том, что этот витамин участвует в многочисленных процессах. При его отсутствии нарушается деятельность нервной системы, зрительного аппарата, обнаруживаются глубокие нарушения эпителия (кератинизация), процессов размножения и полового развития и др. Разнообразие процессов, в которых принимает участие витамин А, очень затрудняет выяснение механизма его действия. Существует мнение, что некоторые фрагменты молекулы ретинола (возможные продукты распада его в организме) могут обладать отдельными свойствами целой молекулы витамина (иногда даже более ярко выраженными) и таким образом оказывать воздействие на столь различные физиологические процессы. В настоящее время это положение экспериментально обосновано и отчасти проливает свет на пути воздействия витамина А в организме (<sup>1-3</sup>). Однако этот вопрос еще далек от разрешения.

Одним из интересных свойств витамина А является его способность противодействовать активности симпатической нервной системы. Это положение было высказано на основании клинических опытов (<sup>4</sup>) и впоследствии подтверждено при изучении влияния витамина А на основной обмен (<sup>5</sup>). Подобными свойствами обладают также некоторые фрагменты молекулы витамина А (<sup>6</sup>).

В связи с вышеизложенным можно думать, что витамин А, а также некоторые фрагменты его молекулы могут противодействовать физиологической активности адреналина. Так как функции адреналина в организме весьма многообразны, изучение его взаимодействия с некоторыми антиадреналиновыми веществами приобретает значительный интерес.

В настоящей работе приведены данные о воздействии  $\beta$ -иона на гипергликемию, вызванную подкожным введением адреналина.

**Методика.** Опыты проводили на взрослых кроликах-самцах весом 2,5—3 кг. Адреналин вводили подкожно в дозе 40  $\gamma$  на 1 кг живого веса. Пробы крови брали из уха (по 0,05 мл) через определенные промежутки времени как до, так и после введения адреналина. Опыт длился 4 часа, к этому времени концентрация глюкозы в крови возвращалась к норме. Определение глюкозы во взятых пробах крови проводили достаточно точным и специфичным мышьяково-молибденовым методом (<sup>7</sup>). На основании полученных значений концентрации глюкозы в крови — в разное время после введения адреналина — строили гликемическую кривую, которая служила контролем при последующем определении антиадреналинового действия  $\beta$ -иона. На следующий день кролику с определенной гликемической кривой внутримышечно вводился  $\beta$ -ион в дозе 100 мг/кг, а через 60 мин. инъецировался адреналин в такой же концентрации, как и в предыдущем контрольном опыте (40  $\gamma$ /кг).



При определении влияния самого  $\beta$ -иона на концентрацию глюкозы крови животным вводился только  $\beta$ -ион в концентрации 100 мг/кг; пробы крови для определения концентрации глюкозы отбирались через определенные промежутки времени в течение 4 час.

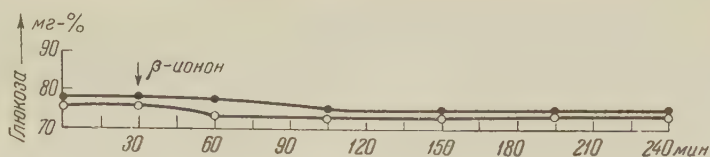


Рис. 1. Влияние  $\beta$ -иона на содержание глюкозы в крови (2 опыта)

Результаты по определению воздействия самого  $\beta$ -иона на концентрацию глюкозы в крови, приведенные на рис. 1, показали, что в данных условиях опыта  $\beta$ -ион не вызывает изменений концентрации глюкозы в крови. В течение 4 час. концентрация глюкозы равнялась 78—73 мг-%.

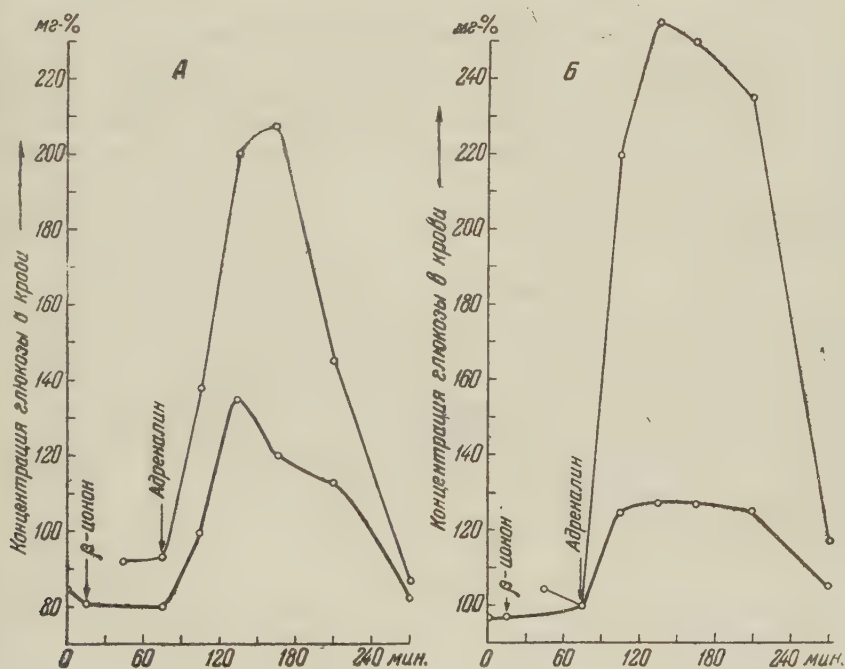


Рис. 2. Влияние  $\beta$ -иона в дозе 100 мг/кг на ход гликемической кривой, вызванной инъекцией адреналина в дозе 40  $\gamma$ /кг; А — торможение адреналинового эффекта на 60%, Б — то же на 81%

В другой серии опытов исследовалось воздействие  $\beta$ -иона на гипергликемию, вызванную введением адреналина. Результаты опытов показали, что в норме в крови кролика содержится 99—100 мг-% глюкозы. После введения адреналина ее концентрация возрастает, достигая максимума через 1,5—2 часа (200—220 мг-%), и приходит к норме через 3—4 часа после начала опыта. Предварительное введение  $\beta$ -иона во всех случаях значительно снижало адреналиновую гипергликемию. Так, если за час до инъекции адреналина вводился  $\beta$ -ион, увеличение концентрации глюкозы в крови, вызванное введением той же дозы адреналина, что и в предыдущем контрольном опыте, достигало лишь 130—150 мг-%. Приняв подъем глике-

Влияние  $\beta$ -иона на адреналиновую гипергликемию у кроликов — содержание глюкозы в крови

| № опыта | Исходн. содерж. глюкозы в контр. опыте, мг-% | Максим. содерж. глюкозы после введ. адреналина, мг-% | Исходн. содерж. глюкозы после введ. $\beta$ -иона и адреналина, мг-% | Макс. содерж. глюкозы после введ. $\beta$ -иона и адреналина, мг-% | Торможение адреналинового эффекта, % |
|---------|--|--|--|--|--------------------------------------|
| 1       | 98   | 240  | 100  | 165  | 58                                   |
| 2       | 94   | 160  | 92   | 130  | 53                                   |
| 3       | 103  | 225  | 92   | 103  | 91                                   |
| 4       | 95   | 220  | 89   | 145  | 58                                   |
| 5       | 94   | 120  | 93   | 108  | 43                                   |
| 6       | 93   | 208  | 85   | 135  | 60                                   |
| 7       | 104  | 225  | 100  | 128  | 81                                   |
| 8       | 97   | 222  | 102  | 137  | 71                                   |
| 9       | 92   | 195  | 91   | 117  | 73                                   |
| 10      | 90   | 245  | 87   | 145  | 61                                   |

мической кривой после инъекции адреналина за 100%, можно видеть, что  $\beta$ -ион снижает адреналиновую гипергликемию на 50—80%. Результаты опытов приведены на рис. 2 и в табл. 1. На основании приведенных данных можно заключить, что  $\beta$ -ион проявляет высокую антиадреналиновую активность в отношении гликогенолитического воздействия адреналина.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
3 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Д. Балаховский, Н. Н. Дроздова, Усп. совр. биол., **13**, в. 2, 121 (1956). <sup>2</sup> Н. Н. Дроздова, С. Д. Балаховский, Биохимия, **20**, в. 3 (1955). <sup>3</sup> С. Д. Балаховский, Н. Н. Дроздова, Биохимия, **22**, в. 1—2 (1957). <sup>4</sup> С. Д. Балаховский, М. Н. Мейсель, Бюлл. эксп. биол. и мед., **20**, 3, 19 (1945). <sup>5</sup> M. D. Visscher, La Régulation hormonale du métabolisme et la vitamine A, Paris — Brussel, 1946. <sup>6</sup> N. B. Dreyer, D. Harwood, Federat. Proc., **6**, № 1, 324 (1947). <sup>7</sup> С. Д. Балаховский, И. С. Балаховский, Методы биохимического анализа крови, М., 1953.

Ф. Ф. ЛИТВИН, А. А. КРАСНОВСКИЙ и Г. Т. РИХИРЕВА

## ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОТОХЛОРОФИЛЛА В ЗЕЛЕННЫХ ЛИСТЯХ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 11 IV 1959)

В настоящее время достаточно определенно установлено, что непосредственным предшественником хлорофилла при зеленении этиолированных листьев является протохлорофилл. В последние годы было показано, что заключительные этапы образования хлорофилла в листе — сложный процесс, включающий в себя целый ряд промежуточных стадий фотохимического и ферментативного характера (<sup>1-6</sup>). Однако все эти исследования были осуществлены на этиолированных листьях растений, выросших из семян в темноте. В связи с этим возникает вопрос об участии протохлорофилла в процессе нормального биосинтеза хлорофилла в зеленых листьях растений, выросших на свету. Решение этой проблемы обычными методами — абсорбционными методами спектрофотометрии — наталкивается на значительные трудности, связанные с необходимостью обнаруживать весьма малые количества протохлорофилла на фоне высоких концентраций основных пигментов листа (хлорофиллов и каротиноидов).

Для исследования образования протохлорофилла в зеленых листьях мы применили метод фотографирования спектров флуоресценции листьев при глубоком охлаждении объекта. Установка для фотографической регистрации спектров флуоресценции была описана ранее (<sup>3,4</sup>). Спектры фотографировались на панхроматической пленке чувствительностью 250 единиц ГОСТ (в случае экстрактов) или на пластинках «панифра» (в случае листьев). Ширина щели спектрографа ИСП-73 была обычно 0,1 мм, экспозиция 10 сек. (экстракты) или 20—30 мин. (листья). В основных опытах использовались зеленые листья 7—15-дневных растений фасоли сорта Северная звезда, выращенных под люминесцентными лампами дневного света. Для приготовления экстрактов бралась навеска листьев (до 1 г); в случае необходимости взвешивание производилось в темноте. Листья растирались в ступке, пигменты экстрагировались 4—5 мл 80% ацетона, и экстракт отфильтровывался через бумажный фильтр. Перед фотографированием спектров флуоресценции концентрации экстрактов выравнивались по оптической плотности в красном максимуме поглощения хлорофилла а и затем охлаждались жидким азотом. О наличии протохлорофилла в экстрактах судили по появлению максимума флуоресценции при 629 мμ. В опытах исследовались экстракты листьев растений, выросших под люминесцентными лампами и помещавшихся на разное время (2, 4, 6 и 10 час.) в темноту при 20°. Для опыта брались половинки листовых пластинок. Затем растения вновь выставлялись на свет и освещались в течение 15 мин. на расстоянии 20 см от десяти 30-ваттных люминесцентных ламп, после чего приготавливались экстракты из вторых половинок листовых пластинок.

Для количественного определения концентрации протохлорофилла в экстракте одновременно производилось фотографирование серии стандартных растворов. Стандартные растворы получались путем добавления к исходному экстракту пигментов не затенявшихся растений (0 час. в темноте) определенных количеств ацетонового раствора хроматографически очищенного протохлорофилла оболочек семян тыквы, идентичного по свойствам протохлорофиллу этиолированных листьев. В качестве критерия накопления активного протохлорофилла бралась разница в концентрации протохлорофилла между листьями, помещавшимися в темноту, и листьями с тех же



растений, дополнительно освещавшихся в течение 15 мин. Концентрация протохлорсфилла определялась спектрофотометрически, исходя из коэффициента поглощения, данного Коски с сотр. Данные о навеске листьев и о концентрации хлорофилла а и b в листе (определение производилось спектрофотометрически) позволяли оценивать содержание активного протохлорсфилла в миллиграммах на грамм сырого веса и его относительное содержание (по отношению к хлорофиллу). Проводился контроль за изменением соотношения основных пигментов листа по спектрам поглощения экстрактов, бравшихся для измерения спектров флуоресценции. При этом не было обнаружено каких-либо существенных изменений этого соотношения.



Рис. 1. Микроспектрограмма флуоресценции ацетонового экстракта: 1 — из листьев растений, находившихся 4 часа в темноте, 2 — после дополнительного освещения тех же листьев в течение 15 мин. (экспозиция при фотографировании 15 сек., щель 0,4 мм)

Как показали измерения спектров флуоресценции экстрактов, в зеленых листьях, выросших на свету и не подвергавшихся затемнению, четко обнаруживаются следы протохлорсфилла. После помещения этих растений в темноту уже в первые 2 часа наблюдается значительное увеличение содержания протохлорсфилла (см. табл. 1). В последующие часы содержание протохлорсфилла продолжает возрастать с несколько меньшей скоростью. При выставлении растений из темноты на свет накопившийся протохлорсфилл очень быстро исчезает (рис. 1). В течение первых 5—10 мин. количество накопленного протохлорсфилла уменьшается в несколько раз, после 15—17 мин. количество протохлорсфилла примерно соответствует его содержанию в незатемнявшемся листе.

Количество активного протохлорсфилла, образующегося в зеленых листьях в первые часы затемнения, превосходит количество протохлорсфилла, накапливаемого этиолированными растениями кукурузы за 15 дней (0,003 мг/г по данным Коски и др. (?)). Концентрация активного протохлорсфилла, образующегося в зеленом листе, в течение 10 час. достигает 1,6% по отношению к содержанию хлорофилла; эта цифра соответствует примерно количеству обновляемого хлорофилла за тот же интервал времени, по данным Шлыка и Годнева (8).

Как показали наблюдения, способность образовывать протохлорсфилл зависит от возраста листьев, значительно ослабевая к 20—25 дню для первых листьев растений фасоли. Вторые листья 20—25-дневной фасоли вновь обладают способностью к образованию протохлорсфилла.

Помимо описанных результатов опытов с растениями фасоли сходные результаты были получены при изучении накопления протохлорсфилла в листьях некоторых других видов растений — бобов, кукурузы, пшеницы.

Нами были осуществлены также исследования процесса образования протохлорсфилла непосредственно по спектрам флуоресценции зеленых листьев. С этой целью мы фотографировали спектры флуоресценции листьев растений, выросших на свету и затем помещенных в темноту на 1—2 суток. Для остановки процессов биосинтеза листья охлаждались в темноте жидким азотом до  $-150^{\circ}$ . При этом было обнаружено появление максимума флуоресценции при 632—637 мμ, соответствующего, по-видимому, максимуму

Таблица 1

Образование активного протохлорсфилла в зеленых листьях фасоли

| Время пресыщ. раст. в темноте при 20°, час. | Протохлорсфилл, исчезающий при последующем освещ. раст. (15 мин.), мг на 1 г сырого веса |
|---|--|
| 2,5   | 0,002  |
| 4   | 0,007  |
| 10  | 0,014  |

флуоресценции протохлорофилла в листе (3). В исследованиях по спектрам поглощения и спектрам флуоресценции этиолированных листьев (2-4) были обнаружены разные формы протохлорофилла, в различной мере участвующие в процессе образования хлорофилла. С целью выявления этих форм мы провели измерения спектров флуоресценции зеленых листьев при более глубоком охлаждении (объект погружался в жидкий азот). Спектры либо фотографировались, либо регистрировались на установке, состоящей из спектрографа ИСП-51, выходного коллиматора, фотоумножителя ФЭУ-22 и записывающего устройства. В затемнении зеленых 12-дневных растений фасоли в течение 1—2 суток в спектрах флуоресценции листьев обнаруживается появление отчетливого максимума флуоресценции активной формы протохлорофилла при 656 мμ. Освещение этих листьев лампой накаливания 500 вт при комнатной температуре или при 0° приводит к быстрому (1—5 мин.) исчезновению максимума 656 мμ (рис. 2).

Для выяснения путей биосинтеза в зеленом листе представляет интерес обнаружение промежуточной формы с максимумом флуоресценции 690 мμ, появляющейся в первые минуты освещения этиолированных листьев (3). В спектрах флуоресценции зеленых листьев при охлаждении до температуры жидкого азота обнаруживается максимум при 690—697 мμ, который по интенсивности не уступает первому максимуму хлорофилла в листе. При этом оба максимума, по-видимому, имеют тонкую структуру (рис. 3). Максимум 690—697 мμ обнаружен и в листьях, охлажденных на свету, и в листьях, помещавшихся в темноту на 1—2 суток, и в листьях, освещавшихся после затемнения. В связи с этим затруднительно дать точную интерпретацию обнаруженному максимуму.

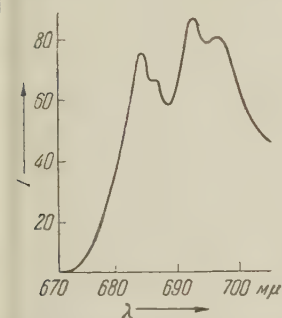


Рис. 3. Спектр флуоресценции зеленого листа фасоли, охлажденного до температуры жидкого азота. Фотоэлектрические измерения, щель 0,07 мм.  $I$  — относительных единицах

хлорофилла в зеленых листьях также осуществляется с участием активных форм протохлорофилла.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
25 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> I. E. Loeffler, Carnegie Inst. Wash. Yearbook, № 54, 159 (1954—1955).  
<sup>2</sup> K. Shibata, J. Biochem. Japan, 44, 147 (1957). <sup>3</sup> Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский, ДАН, 117, 106 (1957). <sup>4</sup> Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский, ДАН, 120, 764 (1958). <sup>5</sup> I. B. Wolf, L. Price, Arch. Biochem. and Biophys., 72, 293 (1957).  
<sup>6</sup> Т. Н. Годнев, А. А. Шлык, Я. П. Ляхнович, Физиол. раст., 4, в. 5, 393 (1957). <sup>7</sup> V. M. Koski, Arch. Biochem. and Biophys., 29, 339 (1949). <sup>8</sup> А. А. Шлык, Метод меченых атомов в изучении биосинтеза хлорофилла, Минск, 1956.

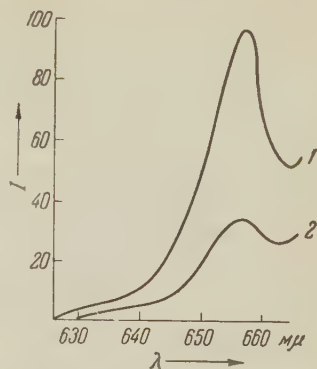


Рис. 2. Спектр флуоресценции зеленого листа фасоли: 1 — лист растения, находившегося в темноте 48 час., 2 — половина того же листа, дополнительно освещенного 15 мин. Фотоэлектрические измерения, щель 0,4 мм. (I) — в относительных единицах

Академик А. В. ПАЛЛАДИН, Я. В. БЕЛИК и Л. С. КРАЧКО

**ВНЕДРЕНИЕ МЕТИОНИНА  $S^{35}$  В БЕЛКИ РАЗЛИЧНЫХ  
СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КЛЕТОК ПОЛУШАРИЙ  
ГОЛОВНОГО МОЗГА И МОЗЖЕЧКА**

При помощи метода радиоактивных изотопов в последнее время был получен ряд данных, характеризующих обмен белков в различных отделах центральной нервной системы и в периферических нервах. Эти данные ничего не говорят об обмене белков в различных внутриклеточных структурах нервной ткани. Между тем, в последнее время все больше и больше внимания уделяется изучению химического состава, каталитических функций и обмена веществ отдельных клеточных структур. Полученные в соответствующих исследованиях данные о биохимических свойствах цитоплазматических структур касаются в основном ткани печени млекопитающих животных. Что касается структурных образований клеток нервной ткани (а также и других тканей), то здесь имеются пока лишь единичные работы (1-5).

В настоящем исследовании мы поставили перед собой задачу изучить скорость обновления белков в отдельных внутриклеточных структурах полушарий головного мозга и мозжечка, а именно в ядерной, митохондриальной и микросомной фракциях и в конечной, так называемой растворимой, фракции, получаемых при фракционировании гомогенатов нервной ткани.

В своих исследованиях для получения отдельных цитоплазматических фракций мы использовали метод фракционного (дифференциального) центрифугирования гомогенатов нервной ткани, который позволяет получать в относительно больших количествах отдельные клеточные фракции, содержащие преимущественно определенные клеточные структуры, и изучать химический состав и биохимические процессы, которые происходят в различных частях клеток. Правда, современная техника этого метода пока еще не исключает возможности наличия в отдельных цитоплазматических фракциях небольших примесей других клеточных структур.

Метод дифференциального центрифугирования гомогенатов нервной ткани мы сочетали с методом меченых атомов, поскольку изучение скорости внедрения радиоизотопа в белки отдельных клеточных структур позволяет делать заключение о белковом обмене отдельных структурных элементов клетки.

Исследования были проведены на взрослых кошках весом от 2 до 4 кг. Для каждого опыта брали мозг двух животных. Радиометионин с  $S^{35}$  вводили животным подкожно за 20 час. до их забивания из расчета 10 000 имп/мин на 1 г веса тела животных.

Опытных животных забивали путем отсечения головы; полушария головного мозга и мозжечок после извлечения из черепной коробки прсмывали охлажденным физиологическим раствором хлористого натрия, старательно освобождали от мозговых оболочек, кровеносных сосудов и крови и отдельно гомогенизировали.

Для получения гомогената ткань больших полушарий головного мозга, равно как и мозжечка, сначала тщательно растиралась в фарфоровой ступке



до получения вполне однородного гомогената, не содержащего комков. К полученному гомогенату добавлялся девятикратный объем 0,25 М раствора сахарозы, приготовленного на дистиллированной воде с добавлением 0,0018 М хлористого кальция ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), после чего гомогенат в течение нескольких минут перемешивался в ступке и для разрушения клеток дважды пропускался при помощи шприца через иглу для подкожного впрыскивания (с малым диаметром). Далее гомогенат фильтровали через четыре слоя марли, процеживали через один слой плотной ткани (сатина) и подвергали фракционированию по несколько измененному методу Броди и Байн (1). Хлористый кальций добавляли к раствору сахарозы с целью повышения устойчивости ядер против разрушения. Все операции приготовления гомогената и его фракционирования проводили при температуре не выше 5°.

Для изолирования ядер, т. е. получения ядерной фракции, гомогенат центрифугировался в рефрижераторной центрифуге при температуре 3—5° и центробежной силе 500—600 g (в расчете на дно пробирки) в течение 25—30 мин. Центрифугирование повторяли 4—6 раз в зависимости от полноты извлечения ядер, которую определяли микроскопически по отсутствию ядер в надосадочной части гомогената. Осадки ядер собирали при помощи 1 М сахарозы, а надосадочную часть использовали для получения других фракций. Ядра для освобождения от различных примесей (волокон, аморфные частицы, обрывки клеточных оболочек, митохондрии) промывали 3—4 раза путем суспендирования осадка в 1 М сахарозе и центрифугирования в рефрижераторной центрифуге в течение 20—30 мин. при 520—840 g (в расчете на дно пробирки).

С целью дальнейшей очистки осадок ядер еще 2—3 раза последовательно суспендировался в растворе сахарозы с удельным весом 1,2 и центрифугировался при 3900 g (в расчете на дно пробирки) в течение 30 мин. После последнего промывания ядерная фракция обнаруживала под микроскопом чистые ядра с отчетливо видимыми ядрышками.

Для получения фракции митохондрий (фракции, оседающей при 12 000 g) указанную выше надосадочную часть гомогената, оставшуюся после выделения ядер, подвергали центрифугированию в рефрижераторной центрифуге при 12 000—12 300 g в течение 20 мин. Надосадочная жидкость вместе с верхним рыхлым слоем осадка сливалась и повторно центрифугировалась в течение 20 мин. Осадки после первого и второго центрифугирования соединялись вместе, суспендировались в 0,25 М сахарозе и центрифугировались 20 мин. при той же центробежной силе. Промывание повторялось; полученный после повторного промывания осадок представлял фракцию митохондрий. Надосадочная жидкость вместе с промывными водами служила для дальнейшего разделения.

При исследовании фракции митохондрий с помощью фазовоконтрастной микроскопии можно было видеть частички разных размеров и формы, лежащие изолированно одна от другой и лишь изредка собранные в агрегаты.

Для выделения фракции микросом (фракции, оседающей при 40 000—44 000 g) указанную выше надосадочную жидкость (с промывными водами), остающуюся после изолирования фракции митохондрий, центрифугировали при 40 000—44 000 g (в расчете на дно центрифужной пробирки) в течение 30 мин. Полученный осадок промывали при помощи 0,25 М сахарозы; этот осадок, обычно незначительный по объему, представлял собой фракцию микросом.

Надосадочная жидкость, оставшаяся после выделения микросом, представляла растворимую фракцию.

Для определения радиоактивности белки указанных выше четырех фракций осаждали с помощью 10% трихлоруксусной кислоты. Белковые осадки дважды переосаждали трихлоруксусной кислотой после их растворения в 0,2 N растворе едкого натра, дважды промывали 5% трихлоруксусной кислотой при комнатной температуре, а в третий раз — при нагревании на водяной бане до 90° в течение 20 мин. для освобождения их от нукле-

иновых кислот; после этого белковые осадки последовательно экстрагировали ацетоном, спиртом и эфиром при комнатной температуре и дважды экстрагировали метанол-хлороформной смесью (1 : 1) на водяной бане в течение 1 часа, после чего снова промывали эфиром.

Полученные белки высушивали в термостате до постоянного веса и растирали в агатовой ступке; эти белковые порошки служили для дальнейшего определения азота и радиоактивности.

Содержание азота в белках различных фракций определялось колориметрически после сжигания белкового осадка с серной кислотой.

Для определения радиоактивности приготавливали мишени, содержавшие по 10 мг белкового порошка. Радиоактивность определялась с помощью торцового счетчика МСТ-17 на установке типа Б. Результаты определения радиоактивности выражали в виде удельной радиоактивности белков каждой фракции в импульсах за 1 мин. на 1 мг азота.

Таблица 1

Удельная радиоактивность белков различных клеточных фракций ткани полушарий головного мозга и мозжечка кошек (в импульсах в 1 мин. на 1 мг азота)

| № опыта | Полушария головного мозга |                 |              |                 | Мозжечок    |                 |              |                 |
|---------|---------------------------|-----------------|--------------|-----------------|-------------|-----------------|--------------|-----------------|
|         | ядерная фр.               | фр. митохондрий | фр. микросом | растворимая фр. | ядерная фр. | фр. митохондрий | фр. микросом | растворимая фр. |
| 1       | 214,6                     | 147,2           | 190,9        | —               | —           | 136,1           | 215,3        | 158,1           |
| 2       | 103,5                     | 73,3            | 110,0        | 125,2           | —           | 161,6           | 246,6        | 295,5           |
| 3       | 179,6                     | 103,8           | 288,3        | 281,8           | —           | —               | —            | —               |
| 4       | 208,7                     | 88,1            | 177,9        | 247,5           | 161,7       | 170,5           | 213,3        | 273,3           |
| 5       | 218,2                     | 111,0           | 232,8        | 322,2           | 260,0       | 250,0           | 483,2        | 433,4           |
| 6       | 165,2                     | 104,5           | 235,7        | 233,7           | 189,6       | 179,5           | 350,1        | 305,2           |
| 7       | 163,1                     | 93,1            | 206,9        | 245,9           | 219,0       | 184,3           | 318,3        | 318,2           |
| 8       | 226,6                     | 104,7           | 287,6        | 308,8           | 168,6       | 166,1           | 271,5        | 238,0           |
| 9       | 133,6                     | 67,0            | 170,8        | 146,5           | 131,9       | 148,0           | 175,5        | 176,0           |
| 10      | 129,1                     | 78,6            | 107,2        | 170,6           | 195,1       | 170,6           | 295,0        | 232,9           |
| Среднее | 174,2±12,8                | 97,1±7,4        | 200,8±18,8   | 231,3±22,1      | 189,4±14,2  | 174,1±10,1      | 285,4±29,0   | 270,1±26,0      |

В табл. 1 приведены результаты исследований интенсивности включения радиометионина в белки различных клеточных фракций ткани полушарий головного мозга и мозжечка кошек.

Как можно видеть из цифр удельной радиоактивности белков выделенных фракций, интенсивность включения меченого метионина в белки отдельных внутриклеточных структур как полушарий головного мозга, так и мозжечка различна. В ткани больших полушарий наибольшую удельную радиоактивность обнаружили белки растворимой фракции и белки микросом. Более низкой она оказалась в ядерной фракции и самой низкой — во фракции митохондрий.

В ткани мозжечка наиболее высокую удельную радиоактивность обнаружили белки микросомной фракции; удельная радиоактивность белков растворимой фракции была несколько ниже. Еще ниже была удельная радиоактивность белков ядерной фракции и наиболее низкой — радиоактивность белков митохондриальной фракции.

Если сравнить интенсивность включения меченого метионина в белки различных клеточных структур больших полушарий и мозжечка, то можно видеть, что белкам всех фракций мозжечка свойственна более высокая радиоактивность, а следовательно, и более высокая обновляемость, чем белкам аналогичных клеточных фракций полушарий головного мозга.

Я. В. Белик и Л. С. Крачко<sup>(6)</sup>, пользуясь также методом дифференциального центрифугирования в сочетании с методом меченых атомов, изучили интенсивность включения радиометионина в ядерные и цитоплазматические белки ткани больших полушарий и мозжечка. Они нашли, что белки ядерной и цитоплазматической фракций характеризуются различной

скоростью включения в них радиометионина и что белки цитоплазматической фракции мозжечка обновляются более интенсивно, чем белки цитоплазматической фракции полушарий головного мозга. В соответствии с этим последним фактом находятся наши данные о более высокой удельной радиоактивности белков различных клеточных фракций мозжечка по сравнению с белками соответствующих фракций полушарий головного мозга.

Более высокий уровень обновления белков мозжечка особенно ясно виден при сопоставлении величин удельных радиоактивностей белков микросомной и митохондриальной фракций: удельная радиоактивность белков микросомной фракции мозжечка превышает таковую полушарий головного мозга в среднем на 42%, а интенсивность включения радиометионина в белки митохондриальной фракции мозжечка почти на 80% превышает соответствующую фракцию больших полушарий головного мозга.

Как видно из табл. 1, наиболее высокую удельную радиоактивность обнаружили белки микросомной фракции как в мозжечке, так и в полушариях головного мозга; несколько более высокая величина удельной активности, обнаруженная для белков растворимой фракции больших полушарий головного мозга, по-видимому, может быть объяснена неполным извлечением из нее мелких микросом, которые, в соответствии с литературными данными, обладают наиболее высокой скоростью обновления<sup>(3)</sup>.

Обнаруженная нами высокая обновляемость белков микросомной фракции нервной ткани полностью согласуется с имеющимися в литературе данными, полученными для других тканей, в частности для ткани печени<sup>(7)</sup>, и той ролью, которую играют микросомы в процессах клеточного обмена, и в частности в синтезе белка.

Наши исследования показали, таким образом, что белки различных клеточных фракций ткани полушарий головного мозга и мозжечка, судя по скорости внедрения в них меченого метионина, обновляются с различной интенсивностью; при этом как в полушариях, так и в мозжечке наиболее интенсивно обмениваются белки микросомной фракции; к ней близка растворимая фракция. Наиболее низкой обмениваемостью характеризуются белки митохондриальной фракции; в мозжечке к этой фракции по уровню удельной радиоактивности близка ядерная фракция, белки которой в полушариях обновляются значительно интенсивнее белков митохондриальной фракции.

Обновляемость белков отдельных клеточных структур ткани мозжечка выше обновляемости белков соответствующих внутриклеточных фракций полушарий головного мозга.

Институт биохимии  
Академии наук УССР

Поступило  
18 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. M. Brody, I. A. Bain, J. Biol. Chem., **195**, 685 (1952). <sup>2</sup> L. C. Abood, R. W. Gerard et al., Am. J. Physiol., **168**, 728 (1952). <sup>3</sup> A. Laitha, S. Turst, H. Waelson, Experimentia, **13**, 168 (1957). <sup>4</sup> Е. Маковский, К. Шелариу, С. Михлеску, С. Васу, Укр. біохім. журн., **30**, 18 (1958). <sup>5</sup> D. H. Clouet, D. Richter, J. Neurochem., **3**, 219 (1959). <sup>6</sup> Я. В. Белик, Л. С. Крачко, Укр. біохім. журн., **33** (1959). <sup>7</sup> A. Miller, A. E. Bagot, D. M. Greenberg, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **89**, 299 (1955).



ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. В. КАРМАНОВА

**О ЗНАЧЕНИИ КОНКУРЕНЦИИ КОРНЕЙ В СЕМЕННОМ  
ВОЗОБНОВЛЕНИИ ТРАВЯНИСТЫХ СООБЩЕСТВ ТАЕЖНОЙ ЗОНЫ**

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 10 III 1957)

Согласно современным представлениям, конкуренция корней взрослых растений оказывает влияние на процессы семенного возобновления (1,3) лесных сообществ. Однако до настоящего времени в литературе почти нет данных о значении этой формы отношений в возобновительных процессах природных травянистых фитоценозов.

Существующие на этот счет высказывания до сих пор имеют характер рабочих гипотез, не подтвержденных экспериментальными данными (4,5).

Стремясь восполнить этот пробел, лаборатория лесной геоботаники Института леса АН СССР провела соответствующие исследования по этому вопросу в травянистых фитоценозах вырубок средней тайги.

Опыты были заложены в различных по составу и структуре травянистых сообществах вырубок.

Здесь мы ограничимся изложением данных по группировкам иван-чая (*Chamaenerion angustifolium* L.), как известно, играющих большую роль в сложении покрова вырубок таежной зоны.

Объектом экспериментальных исследований служили фитоценозы иван-чая, сформировавшиеся на вырубке восьмилетней давности. Исходный тип леса — ельник-черничник на маломощном подзоле.

Иван-чай в изученных сообществах образует первый подъярус высотой в среднем 1—1,2 м. Проективное покрытие почвы надземными частями его составляет 60—70% при числе стеблей 10—16 на 1 м<sup>2</sup>. Во втором подъярусе размещается черника (*Vaccinium myrtillus* L.), костяника (*Rubus saxatilis* L.), марьянник (*Melampyrum pratense* L.), живучка (*Ajuga reptans* L.). Растения этого подъяруса имеют высоту не более 10—15 см. Основная масса корней в сообществе иван-чая сосредоточена в самых поверхностных слоях почвы.

Изучение процессов семенного возобновления в группировках иван-чая показало, что всходы травянистых растений имеются здесь в очень небольших количествах и мало жизнеспособны. Были отмечены немногочисленные всходы колокольчика круглолистного (*Campanula rotundifolia* L.), живучки, фиалки собачьей (*Viola Canina* L.), марьянника. Только всходы марьянника полевого проходят полный цикл своего развития и плодоносят. Всходы иван-чая имеются в количестве не более 5 на 1 м<sup>2</sup>, причем все они гибнут в течение первого месяца. Важно подчеркнуть колоссальный разрыв между потенциальной и реальной способностью к семенному возобновлению иван-чая. В самом деле, взрослые растения иван-чая обильно плодоносят (8—10 тыс. семян на 1 м<sup>2</sup> при грунтовой их всхожести 60—65%), что совершенно не увязывается с тем ничтожным количеством всходов, которое наблюдается в этих группировках.

Опыты заключались в следующем. В густых куртинах иван-чая закладывались площадки размером 35×40 см. Взрослые растения с этих площадок были устранены осторожной прополкой. По периферии опытных площадок

была проведена траншейная обрезка корней взрослых растений на глубину 15—20 см. Для устранения передвижений влаги по стенкам траншеи закладывался толь. Контрольные площадки не были изолированы от корневых систем. В начале июня на опытных и контрольных площадках высевались раздельно семена иван-чая и щучки (*Deshampsia caespitosa* (L.) P. B.). В опытах с иван-чаем норма семян была 3000 семян на площадку, а в опыте с щучкой 1000 семян на площадку.

Опытные и контрольные площадки размещались в одинаковых условиях освещенности (получали примерно около 80—90 % полного света). Во всех вариантах опытов велись декадные наблюдения за появлением всходов и за их смертностью. В конце вегетационного периода был произведен заключительный количественный учет всходов с замерами высоты растений и размера листьев и с подсчетами числа последних.

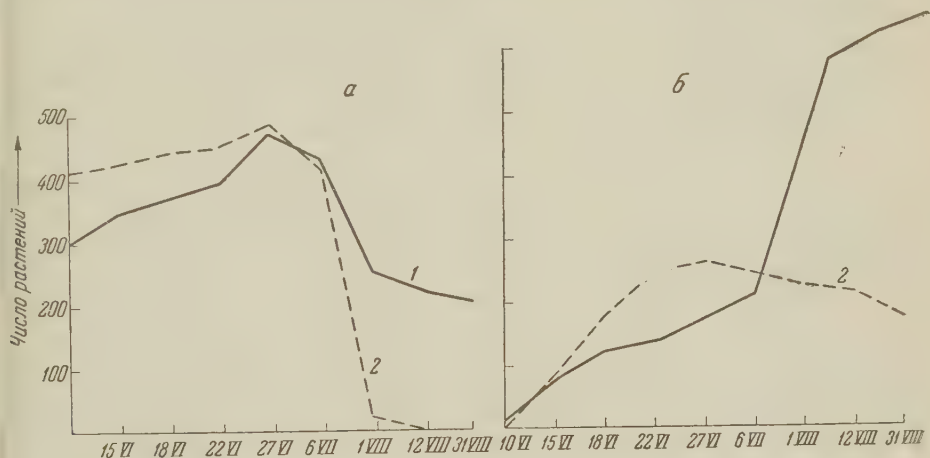


Рис. 1. Изменение числа всходов иван-чая (а) и щучки (б) в течение вегетационного периода. 1 — обрезка, 2 — контроль

Как видно из рис. 1 а, в течение первого месяца после посева существенных различий в динамике прорастания семян иван-чая на опытных и контрольных площадках не наблюдается.

В обоих случаях максимальное количество проростков приходится на четвертую декаду после посева. С этого момента начинается массовая гибель всходов иван-чая. При этом на площадках, защищенных от влияния корней взрослых растений, смертность значительно меньше, чем в контрольных посевах. С первой декады августа смертность всходов в этих условиях резко падает, и со второй половины августа количество всходов иван-чая почти не меняется. Отпад всходов происходил в основном за счет гибели слабо-развитых всходов с двумя листочками.

В отличие от опытных площадок, в контрольных посевах отмирание всходов имело место в течение всего лета, причем к концу периода вегетации всходы здесь вымерли нацело.

Как видно из табл. 1, существуют значительные различия в мощности развития всходов иван-чая на опытных и контрольных площадках. Так, всходы иван-чая на площадках с обрезкой корней взрослых растений превосходят всходы на контрольных площадках по высоте в 10 раз, а по размерам кроны и листьев в 7 раз (табл. 1 и рис. 2).

Таким образом, влияние корней взрослых растений иван-чая можно рассматривать как основную причину гибели и угнетенного состояния всходов этого вида.

В первый месяц после посева в опытах с щучкой также не наблюдалось различий в динамике прорастания и развития всходов на опытных и контрольных площадках.

Однако с первой декады июля до конца вегетационного периода на площадках с обрезкой корней наблюдается постепенное увеличение числа всходов щучки. Всходы эти сильно кустились. Отмирания всходов в этих условиях не наблюдается.

Таблица 1

| Мощность развития всходов | Опыт            |         | Контроль        |         |
|---------------------------|-----------------|---------|-----------------|---------|
|                           | число измерений | $M + m$ | число измерений | $M + m$ |

И в а н - ч а й

|                                       |     |                |     |                 |
|---------------------------------------|-----|----------------|-----|-----------------|
| Высота, см                            | 77  | $4,0 \pm 0,2$  | 98  | $0,3 \pm 0,05$  |
| Длина кроны, см                       | 76  | $4,5 \pm 0,2$  | 98  | $0,6 \pm 0,03$  |
| Ширина кроны, см                      | 76  | $4,0 \pm 0,14$ | 98  | $0,4 \pm 0,03$  |
| Длина листа, см                       | 229 | $2,3 \pm 0,05$ | 232 | $0,3 \pm 0,02$  |
| Ширина листа, см                      | 229 | $0,7 \pm 0,02$ | 232 | $0,15 \pm 0,03$ |
| Число листьев                         | 73  | $6 \pm 0,4$    | 95  | $4 \pm 0,2$     |
| Площадь, покрытая листьями всходов, % |     | 65             |     | 0,7             |

Щ у ч к а

|  |     |               |     |                |
|--|-----|---------------|-----|----------------|
| Высота, см                             | 401 | $7,5 \pm 0,5$ | 129 | $1,8 \pm 0,05$ |
| Длина листа, см                        | 318 | $5,5 \pm 0,2$ | 396 | $1,5 \pm 0,03$ |
| Число листьев                          | 401 | $4 \pm 0,5$   | 121 | $2 \pm 0,1$    |
| Площадь, покрытая листьями, всходов, % |     | 14            |     | 2              |

Напротив, на контрольных площадках число всходов щучки с первой декады июля не увеличилось. Мало того, в этом случае к концу вегетацион-

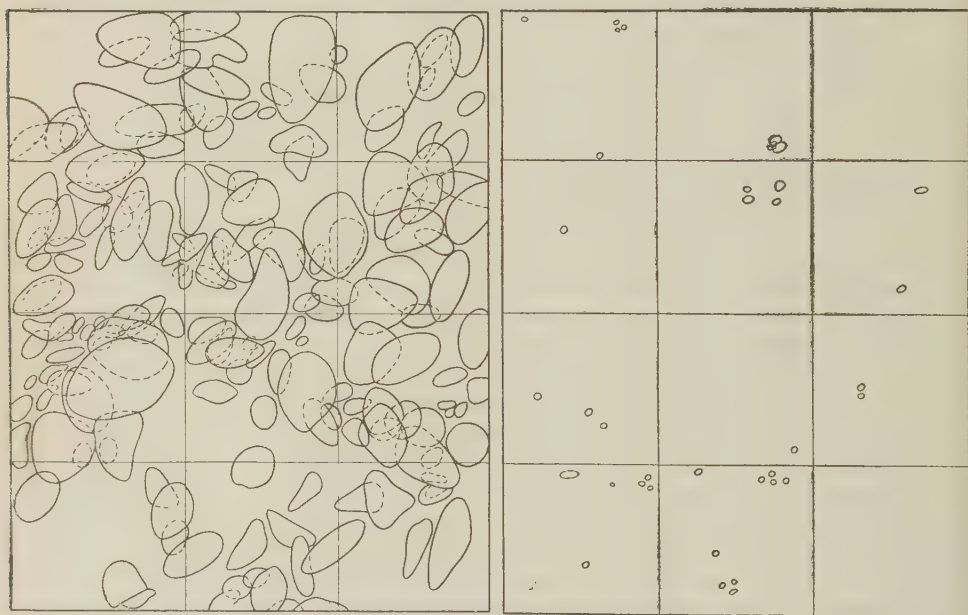


Рис. 2. Съемка проекций крон всходов иван-чая на площадке с обрезкой корней взрослых растений (слева) и на контрольной площадке (справа). 1 — крона иван-чая, 2 — крона всходов иван-чая в нижнем ярусе. Размер площадки  $30 \times 40$  см

ного периода намечается небольшое уменьшение их количества. Однако здесь массового отмирания всходов щучки не наблюдается, так что до конца вегетационного периода сохраняется значительное число всходов (рис. 1 б).



Как видно из данных, приведенных в табл. 1, всходы щучки также чутко реагируют на устранение конкуренции корней взрослых растений иван-чая существенным увеличением мощности развития. Так, высота побега и длина листа у всходов на площадках с обрезкой корней были в 4 раза больше в сравнении с всходами контрольных площадок.

Существенные различия имеются и в количестве листьев. У всходов на опытных площадках число листьев в среднем равно 4, в то время как на контрольных площадках подавляющая масса всходов (95%) имеет 2 листа.

Таким образом, всходы щучки обладают более высокой устойчивостью к воздействию корней взрослых растений иван-чая, чем всходы самого иван-чая.

В самом деле, при одной и той же загущенности почвы корнями взрослых растений иван-чая всходы иван-чая гибнут нацело, смертность всходов щучки невелика.

Отсюда можно сделать весьма важное заключение о том, что, во-первых, в данном случае, напряженность соревнования внутри популяции одного вида (иван-чая — всходы иван-чая) выше, чем между популяциями разных видов (иван-чая — щучка).

Во-вторых, вытеснение группировок иван-чая сообществами щучки на вырубках таежной зоны в основном определяется различным отношением всходов этих растений к конкурирующим воздействиям корней взрослых растений.

Что касается механизма влияния корней взрослых растений иван-чая на всходы, то он, видимо, очень сложен и разносторонен по своей природе.

Однако в нашем случае, по-видимому, решающее значение имеет перенос корнями взрослых растений питательных веществ, главным образом подвижных форм азота.

Действительно, анализ содержания подвижных форм азота показывает, что в верхних слоях почвы на площадках с обрезкой корневых систем сохраняется значительно больше усвояемых форм азота, чем в почве контрольных площадок (табл. 2).

В то же время различия в содержании влаги в корнеобитаемых слоях почвы опытных и контрольных площадок были весьма невелики, причем влажность почвы в обоих случаях была выше коэффициента завядания. Это, вероятно, связано с частыми и обильными осадками, выпадающими в летнее время и обеспечивающими регулярное и достаточное увлажнение почвы.

Подводя итог, можно сказать, что конкуренция корней является одним из существенных факторов, тормозящих ход семенного возобновления в травянистых сообществах вырубок. Различия в устойчивости всходов к воздействию корневых систем взрослых растений в значительной степени определяют характер взаимоотношений между основными эдификаторами травянистых сообществ вырубок, что имеет важное значение в динамике травянистого покрова вырубок таежной зоны.

В заключение выражаю благодарность акад. В. Н. Сукачеву и В. Г. Карпову за внимание к настоящей работе.

Институт леса  
Академии наук СССР

Поступило  
6 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Frike, Zbl. Gesam. Forstw., 30 (1904). <sup>2</sup> C. G. Korstian, T. Coile, Duke Univ. School of Forestry, 3 (1938). <sup>3</sup> В. Г. Карпов, Ботан. журн., 40, № 3 (1955). <sup>4</sup> И. Д. Богдановская-Гиеннеф, Уч. зап. Ленинградск. унив., сер. биол., 20 (1941). <sup>5</sup> K. Linkola, Acta forest. fennica, 42, № 2 (1933).

А. Н. ПОНОМАРЕВ

О БИОЛОГИЧЕСКОЙ ИЗОЛЯЦИИ *FESTUCA SULCATA* HACK.  
И *FESTUCA PSEUDOVINA* HACK.

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 31 III 1959)

В южной лесостепи Зауралья встречаются, судя по «Флоре СССР», два вида типчака. Один из них — *Festuca sulcata* Hack. — считается панноско-понтическим видом, второй же — *Festuca pseudovina* Hack. — широко распространен в степях Западной Сибири и Казахстана (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>). Систематически и экологически эти виды очень близки. В Троицком заповеднике (Челябинская обл.), где проводились наши наблюдения, они нередко произрастают совместно в одном фитоценозе, так что особи их располагаются в непосредственной близости друг от друга, отнюдь не обнаруживая какой-либо экологической изоляции. Несмотря на совместность произрастания и казалось бы, на полную возможность переопыления, эти близкие виды вполне сохраняют свою самостоятельность и достаточно четко морфологически обособлены. Данное явление нельзя не признать удивительным. Объяснение его кроется, возможно, в том, что рассматриваемые виды типчака цветут в течение суток неодновременно, благодаря чему они биологически изолированы друг от друга, хотя и растут по соседству. Ниже излагаются наблюдения над цветением *Festuca sulcata* и приводятся для сопоставления соответствующие данные относительно *Festuca pseudovina*.

Типчак (*F. sulcata*) в равнинной открытой степи Троицкого заповедника обычно цветет во второй декаде июня (с 10 по 13 VI), с колебаниями в ту и другую сторону в зависимости от условий погоды. Наиболее раннее цветение наблюдалось у него с 1 по 5 VI в засушливое и жаркое лето 1955 г., а наиболее позднее — с 17 по 27 VI в прохладное и влажное лето 1953 г. Массовое цветение длится 5—7 дней. Близ колков и в понижениях оно запаздывает и более продолжительно.

Цветение типчака происходит всегда во вторую половину дня между 15 и 19 час., т. е. на несколько часов позднее, чем указывалось И. Н. Оловянниковой (<sup>4</sup>). Интенсивное цветение и пыление бывает большей частью около 16—17 час. Пыление продолжается 30—50 мин., а цветки остаются открытыми 2—3 часа. Раскрывание цветков происходит очень дружно. Сначала у единичных растений и в отдельных метелках раскрываются немногие цветы. Типчак находится на пороге цветения: колоски отогнуты от веточек метелки, цветочные чешуи едва заметно раздвинулись, концы пыльников чуть выступили между ними. В таком состоянии полной готовности к цветению типчак пребывает некоторое время, а затем внезапно происходит массовое раскрывание цветков в течение примерно 15—30 мин., весьма напоминающее взрыв цветения (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>).

Цветение и опыление типчака осуществляется только в теплую и жаркую погоду. Оно наблюдалось нами при температуре 17,6—29,8° и относительной влажности воздуха 25—57%. Наиболее часто и обильно он цветет при температуре 24—28°, которую, видимо, можно считать близкой к оптимальной. Минимальная температура для цветения типчака равна 17—18°. Прохладная погода препятствует цветению, задерживая или прерывая его

на несколько дней. В знойные дни, с температурой выше  $30^{\circ}$  и относительной влажностью воздуха ниже 20%, цветение его задерживается и осуществляется уже после спада дневного зноя, в 18—19 час. Об отрицательном действии высоких температур свидетельствует факт быстрого и массового зацветания метелок типчака при переносе их из пышной степи в более прохладное помещение лаборатории. Так, например, 2 VI 1955 г. в 17 час. 30 мин. типчак в степи не цвел при температуре  $33,4^{\circ}$  и относительной влажности воздуха 16%. Метелки его были внесены в лабораторию, где температура и относительная влажность были равны  $22,4^{\circ}$  и 58%. Через 15—20 мин. все метелки в лаборатории цвели и сильно пылили. В степи же цветение типчака осуществилось в этот же день вскоре после 19 час. при температуре  $29,8^{\circ}$  и относительной влажности воздуха 25%. Подобные же результаты были получены при повторных опытах в другие знойные дни не только с типчаком, но также с *Agropyron pectiniforme*, *Agrostis alba*.

Плодообразование у типчака в 1955 г. было ничтожным (7,6%), вероятно вследствие того, что цветение и опыление его в этом году протекало в условиях жесточайшей засухи и высоких температур, губительно действующих на пыльцу. Аналогичное явление констатировано для ряда важных дикорастущих кормовых злаков на юге Великих равнин США (<sup>12</sup>).

У *Festuca pseudovina* цветение и опыление протекает очень сходно. Этот вид типчака зацветает на 1—2 дня раньше по сравнению с *Festuca sulcata*. Наиболее существенное различие между этими двумя видами заключается в том, что *Festuca pseudovina* цветет примерно на 1—1,5 часа раньше, чем *Festuca sulcata*. Время опыления у них не совпадает. *Festuca sulcata* цветет и пылит уже тогда, когда пыление у *Festuca pseudovina* закончилось, цветки закрываются. Демаркация в суточных сроках их цветения и опыления наблюдалась нами многократно и с неизменным постоянством в течение двух сезонов. Она выражена настолько отчетливо, что улавливалась даже мало искушенными наблюдателями.

В качестве примера опишем ход цветения типчака за 16 VI 1954 г. В этот солнечный жаркий день массовое раскрытие цветков у *Festuca pseudovina* началось в 14 час. 55 мин. при температуре  $27,2^{\circ}$  и относительной влажности воздуха 28%. К 15 час. 15 мин. цветение стало очень обильным, происходило сильное пыление; последнее закончилось несколько раньше. В 16 час. все цветки закрылись. Цветение у *Festuca pseudovina* длилось в данный день около 2 час. В период цветения и опыления этого вида типчака с 15 до 16 час. дня другой его вид — *Festuca sulcata* — еще не цвел, у него не было найдено при тщательных поисках ни одной зацветшей метелки. Первые раскрытые цветки в метелках отдельных дерновин *Festuca sulcata* были замечены лишь в 16 час. 10 мин. В 16 час. 20 мин. — 16 час. 30 мин. при температуре  $26^{\circ}$  и относительной влажности воздуха 32% у *Festuca sulcata* осуществился взрыв цветения и тотчас же началось сильное пыление, закончившееся к 17 час. Все цветки закрылись к 18 час. 30 мин.

В очень жаркие дни цветение и опыление у обоих видов типчака соответственно смещалось на более позднее время, причем разрыв в 1—1,5 часа между сроками их цветения сохранялся.

Из изложенных наблюдений вытекает, что *Festuca sulcata* и *Festuca pseudovina* различаются не только морфологически, но и биологически — по суточной ритмике цветения. Они действительно существуют в природе, безотносительно к тому, будем ли мы рассматривать их в качестве самостоятельных видов или форм одного и того же вида. Мы не предпринимаем вопроса об их таксономическом значении, хотя склоняемся к взглядам систематиков, возражающих против чрезмерной «пульверизации» видов (<sup>1</sup>). Эти близкие виды или формы типчака, реально существующие в природе, произрастающие совместно, цветущие в фенологическом смысле одновременно, сохраняют свою обособленность и самостоятельность, как мы думаем, благодаря биологической изоляции, обусловленной несовпадением их суточных сроков цветения. Можно предполагать, что некоторая асинхронность



в суточных сроках цветения и опыления, подобная описанной выше у типа, имеет место и у других близкородственных видов, форм или сортов злаков. Она наблюдалась нами у *Aneurolepidium Paboanum*, у которого одна форма постоянно цвела в вечерних сумерках и в начале ночи (после 22 час.), а другая, произраставшая всего лишь в расстоянии нескольких метров от первой, — в 18—19 час. вечера. Отмечено, что у аутотетраплоидной формы риса цветение начиналось на 2 часа позднее, чем у диплоидной (15). Обнаружены заметные различия в суточных сроках цветения у разных сортов риса (13, 14). Противоречивость сведений о суточной ритмике цветения *Agrostis alba*, *Festuca ovina*, *Festuca rubra* (7-11), может быть, так же, стоит в связи с полиморфизмом этих видов, хотя, конечно, всегда следует учитывать зависимость цветения от экологических факторов.

Пермский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
31 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Бочанцев, С. Ю. Липшиц, Бот. журн., 40, 4 (1955). <sup>2</sup> В. И. Креchetович, Е. Г. Бобров, Флора СССР, 2, 497 (1934). <sup>3</sup> Е. М. Лавренко, Растительность СССР, 2, 1940. <sup>4</sup> И. Н. Оловяникова, Научно-метод. зап. Главн. упр. по заповедникам, в, 12, 79 (1949). <sup>5</sup> А. Н. Пономарев, Бот. журн., 39, 1 (1954). <sup>6</sup> А. Н. Пономарев, А. И. Букина, ДАН, 91, 5 (1953). <sup>7</sup> A. R. Beddows, Welsh Plant Breed. Station Ser. H. Bull., 125 (1931). <sup>8</sup> C. Fruwirth, Handb. der landwirtschaftlichen Pflanzenzüchtung, 2 (1924). <sup>9</sup> A. Godron, Mém. Soc. Nation. Sci. natur. Cherbourg, 7 (1873). <sup>10</sup> H. A. Hyde, D. A. Williams, New Phytologist, 44, 183 (1945). <sup>11</sup> M. D. Jones, L. C. Newell, Neb. Agric. Exp. Sta. Res. Bull., 148 (1946). <sup>12</sup> M. D. Jones, J. G. Brown, Agric. J., 43, 5 (1951). <sup>13</sup> B. S. Kadan, G. G. Patil, Indian J. Agric. Sci., 3, 4 (1933). <sup>14</sup> Lin Chen Jao, Fukien, Agric. J., 3 (1941). <sup>15</sup> Luong Diun Cua, Plant Breed. Abstr., 2 (1954).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. В. ПОЛЕЖАЕВ

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ РЕГЕНЕРАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
КОНЕЧНОСТЕЙ У АКСОЛОТЛЕЙ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ  
РЕНТГЕНОВСКИМИ ЛУЧАМИ***(Представлено академиком К. И. Скрябиным 28 II 1959)*

Известно, что в определенной дозе рентгеновские лучи подавляют способность к репаративной регенерации органов у гидр<sup>(3)</sup>, аксолотлей и триτωνов<sup>(1, 5)</sup>. Гомопластическая пересадка необлученных тканей (кожи, мышц или скелета) в облученную рентгеновскими лучами конечность аксолотля приводит к тому, что после ампутации этого органа по трансплантату происходит регенерация органа, причем качество регенерата определяется происхождением трансплантата: если пересажены ткани конечности, то регенерирует конечность, если пересажены ткани хвоста, то регенерирует хвост<sup>(16, 18)</sup>. Другими словами, в этих опытах необлученные ткани, являются источником регенерации. Вместе с тем, имеются данные, показывающие, что пересаженные необлученные ткани (кожа, скелет, мышцы), регенерируя, вовлекают каким-то образом в процесс регенерации органа и облученные ткани конечности, на которую они были пересажены<sup>(4, 11, 14)</sup>, или же необлученные ткани (сердца, печени, легких), сами не регенерируя, могут каким-то образом побудить к известной регенерации ткани конечности аксолотля, на которую они были пересажены<sup>(15)</sup>. Вероятно, также можно толковать данные по регенерации облученных и ампутированных конечностей тритона, которая происходила при участии эпителии необлученной кожи этой же конечности животного<sup>(13)</sup>.

В течение ряда лет работая над проблемой восстановления регенерационной способности конечностей у бесхвостых амфибий и органов (костей черепа, тканей зуба, мышцы сердца и пр.) у млекопитающих<sup>(6-10)</sup>, мы решили проверить, нельзя ли некоторые из наших методов применить для восстановления подавленной регенерационной способности облученных органов, что представляет интерес в связи с проблемой проникающей радиации. Регенерацию мышцы сердца у крыс мы стимулировали действием гидролизатов и экстрактов, приготовленных из сердца крыс<sup>(10)</sup>. Регенерацию печени у млекопитающих можно стимулировать подсадкой кусочков свежей печени<sup>(7)</sup> или обработкой экстрактами<sup>(17)</sup> или гомогенатами печени<sup>(12)</sup>. Регенерацию скелетной мышцы у лягушки стимулировали экстрактами из скелетной мышцы лягушки и млекопитающих<sup>(17)</sup>.

В основу наших опытов по восстановлению регенерационной способности у млекопитающих был положен принцип органоспецифичности или биохимического средства гомологичных органов. Мы воздействовали на процесс регенерации физиологическим путем, влияя на обмен веществ организма и данного его органа тканевыми белками и продуктами их распада и нуклеопротеидами и продуктами их распада, добытыми из одноименных органов. В данном опыте мы выбрали те ткани (мышцы), которые играют весьма важную роль в регенерации конечности у аксолотлей<sup>(2)</sup>.

Опыт был поставлен на 40 годовалых аксолотлях: 30 черной и 10 белой расы, у которых всего было прооперировано 70 задних конечностей. 7 аксолотлей погибло вскоре после облучения. Задние конечности до основания облучались рентгеновскими лучами, а остальное тело защищалось свинцо-

вой пластинкой толщиной 4 мм. Облучение велось на рентгеновском аппарате РУП-1М, на расстоянии 25 см, без фильтра, с напряжением по прибору 210 в и силой тока 15 ма. Применена была доза облучения (7000 г), которая приводит к полному подавлению регенерационной способности конечностей у аксолотля (<sup>18</sup>). Опыт длился 3 мес. Через несколько дней после облучения конечности ампутировали по середине голени, и животных

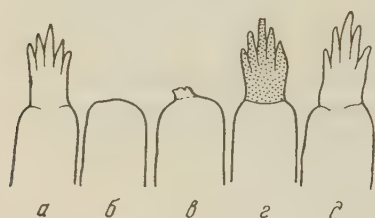


Рис. 1

подвергали дальнейшей обработке. Органы фиксировали в 10% формалине, декальцинировали, заливали в парафин, сериальные срезы толщиной 8  $\mu$  окрашивали гематоксилин-эозином.

Контроль I — ампутирование необлученных конечностей. Во всех 10 случаях уже через 1  $\frac{1}{2}$  мес. после операции регенерировали пятипалые конечности (рис. 1а). Гистологическое исследование показало, что через 75 дней после ампутиации регенерировавшие конечности имеют нормальное строение, состоят из хорошо дифференцированных скелетных элементов, мышц, кожи, нервов, кровеносных сосудов, соединительной ткани и пигментных клеток.

Контроль II — облучение и ампутиация конечностей. Во всех 5 случаях через 3 мес. после операции регенерация конечностей отсутствовала. Раневые поверхности гладко заживали (рис. 1б) и на них возникали маленькие бугорки. Гистологическое исследование показало, что раневая поверхность покрыта кожей, под которой находится большое количество рыхлой соединительной ткани, окутывающей резко обособленные скелетные элементы и мышцы голени (рис. 2).

Облучение, пересадка мышц и ампутиация. Через несколько дней после облучения в предплечье пересаживали кусок мышцы, взятой из конечности необлученного аксолотля. После приживления мышцы конечность ампутировали по трансплантату. Этот опыт соответствовал экспериментам других исследователей (<sup>4</sup>, <sup>18</sup>). Однако в наших опытах, в противоположность данным наших предшественников, мы не наблюдали регенерации развитых органов. Во всех 5 случаях к концу опыта образовались небольшие выросты (рис. 1в), состоящие из кожи, рыхлой соединительной ткани и хрящевых стержней, ясно отграниченных от концов старых костей и старой мускулатуры конечности (рис. 3).

Облучение, ампутиация и обработка гидролизатом мышц. Сразу после ампутиации конечностей и затем еще 3 раза через день животным вводили в мышцы спины по 0,5 мл гидролизата, приготовленного из скелетных мышц крысы по нашей прежней методике (<sup>10</sup>). У всех 8 аксолотлей к концу опыта регенерация отсутствовала: в 7 случаях было гладкое заживление раны, в 1 случае — образование маленького бугорка. Таким образом, в противоположность нашим прежним опытам активной стимуляции регенерации мышцы сердца у крыс гидролизатом мышцы сердца (<sup>10</sup>), в данных опытах гидролизат не оказал стимулирующего действия.

Облучение, ампутиация и обработка гомогенатом мышц аксолотля. У 10 белых аксолотлей были облучены обе задние конечности. Через несколько дней после облучения в правые задние конечности в направлении от основания к кисти инъецировали по 1,0–1,5 мл гомогената, приготовленного из необлученных мышц конечностей черных аксолотлей. Приготовление гомогената: из отрезанных у основания конечностей выделяли все мышцы, размельчали ножницами, растирали фарфоровой ступке в 8,0 мл рингеровского раствора для холоднокровных, фильтровали через двойную марлю. После инъекции гомогената ампутировали как правые, обработанные, так и левые, необработанные, конечности.

Облучение, ампутиация и обработка гомогенатом мышц аксолотля. У 10 белых аксолотлей были облучены обе задние конечности. Через несколько дней после облучения в правые задние конечности в направлении от основания к кисти инъецировали по 1,0–1,5 мл гомогената, приготовленного из необлученных мышц конечностей черных аксолотлей. Приготовление гомогената: из отрезанных у основания конечностей выделяли все мышцы, размельчали ножницами, растирали фарфоровой ступке в 8,0 мл рингеровского раствора для холоднокровных, фильтровали через двойную марлю. После инъекции гомогената ампутировали как правые, обработанные, так и левые, необработанные, конечности.





Рис. 2

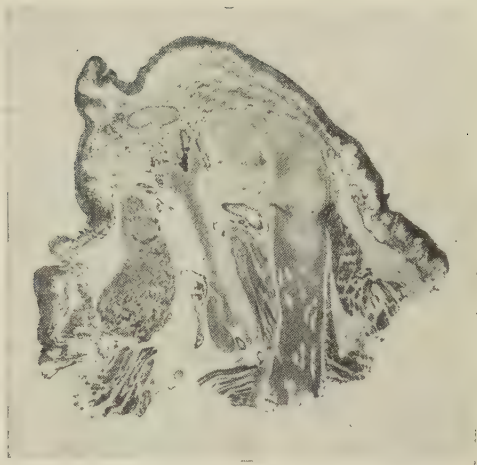


Рис. 3



Рис. 4



кратем в течение 6 дней ежедневно делали инъекции гомогената в правые конечности по направлению к ампутационной раневой поверхности остатка органа. К концу опыта осталось 7 аксолотлей. У 3 из них полностью регенерировали типичные конечности (рис. 1а): в одном случае правая, в двух других — левые; в 2 случаях образовались конические выросты: в одном на правой, в другом на левой конечности; в остальных 9 случаях раны гладко зажили: в 5 на правой, в 4 на левой конечности. Во всех случаях данной опытной группы гомогенат концентрировался в области тканей ампутационной раневой поверхности или в тканях регенератов как правых, так и левых конечностей. Сквозь белый эпителий просвечивал темный пигмент гомогената, сосредоточенный во внутренних тканях мезодермального происхождения. Вследствие этого регенерировавшие конечности были не белыми и не черными, а серыми и явственно отличались от тканей остатка органа. Замечательно, что гомогенат побуждал к регенерации облученные ткани не только правых конечностей, в которые он непосредственно вводился, но и тканей левых, в которые он не вводился и которых мог достигнуть только гуморальным путем. Гомогенат сосредоточивался также по ходу нервов и кровеносных сосудов конечностей. Вероятно, он состоял из клеток и неклеточного материала, образовавшегося из разрушенных клеток и тканей размышеченных мышц. Гистологическое исследование показывает, что регенерировавшая конечность имеет нормальное строение, причем старые ткани (скелета, мышц, кориума) ясно отличаются от новых, регенерировавших.

**Облучение, ампутация и обработка гомогенатом мышц крысы.** Черных аксолотлей оперировали и обрабатывали так же, как в предыдущей серии опыта, но гомогенат приготавливали не из тканей аксолотлей, а из мышц бедра крысы. К концу опыта осталось 8 аксолотлей с 16 оперированными конечностями. В 6 случаях произошла полная регенерация конечностей: в 2 случаях — правых, обработанных гомогенатом, в 4 случаях — левых, необработанных; в 2 случаях регенерировали выросты (на правых ножках); в 8 случаях раны гладко зажили в 4 на правых, в 4 на левых конечностях). Регенерация конечностей шла такой же скоростью, как и в контроле, без облучения. По величине и внешнему виду регенерировавшие конечности не отличались от контрольных (рис. 1б). Гистологическое исследование показывает, что регенерировавшая конечность имеет нормальное строение — такое же, как регенераты необлученных конечностей (рис. 4).

Приведенные данные показывают, что доза 7000 г полностью подавляет регенерационную способность конечностей у аксолотлей. Обработка гидролизатом мышц крысы не восстанавливает регенерационной способности облученных конечностей. Пересадка мышц аксолотля оказывается мало эффективной: образуются атипичные и небольшие выросты, этот результат может зависеть, вероятно, от величины трансплантата. Обработка животных гомогенатами, приготовленными из мышц конечностей аксолотлей и особенно крысы, приводит к восстановлению регенерационной способности облученных конечностей у аксолотлей, т. е. к быстрой и полной регенерации типичных органов.

Полученные нами данные согласуются с данными других исследователей<sup>(4, 11, 15)</sup> о том, что пересадка необлученных тканей может привести к регенерации облученных конечностей у амфибий. Однако наши данные оказывают и нечто новое: 1) восстановление регенерационной способности облученных конечностей возможно не только путем пересадки в них необлученных тканей, но и путем обработки животных гомогенатами, приготовленными из необлученных тканей, причем даже более успешно, чем при пересадке; 2) восстановление регенерационной способности под влиянием гомогенатов достигается не путем вовлечения облученных тканей в процесс регенерации необлученных тканей, как это принимают при пересадке, а путем ассимиляции гомогенатов облученными тканями, изменения их биохимического состава и обмена веществ. Опыты с введением гомогенатов



мышц черных аксолотлей белым показывают, что гомогенаты локализируются именно в области повреждения и принимают непосредственное участие в регенерации, поскольку образуются серые конечности. Опыты с обработкой аксолотлей гомогенатами мышц крысы показывают, что регенерируют конечности аксолотлей, а не крыс. Следовательно, гомогенаты крысы, ассимилируясь тканями облученных конечностей аксолотля, не являются главным источником регенерации.

Мы провели некоторый биохимический анализ наших препаратов. Свежие мышцы бедра взрослой крысы измельчали и приготавливали 30% экстракт. Экстракт имеет сухой вес 1,65%, pH 5,7, азот общий 1,28, небелковый 0,359, белковый 0,921 и аминный 0,03 мг/мл. Общий, небелковый и белковый азот определяли методом микрокельдаля, аминный азот — медным способом, pH — колориметрически. Исследование экстракта методом электрофореза на бумаге показало, что в нем обнаружено 2 компонента: один компонент движется к аноду и по подвижности близок к альбумину сыворотки крови крысы, другой остается на месте нанесения. Хроматографический анализ свободных аминокислот на бумаге показал, что при разгонке экстракта возникает 11 пятен, по положению совпадающих с лизином, гистидином, аспарагиновой кислотой, аланином, тирозином, серином, валином, фенилаланином и лейцином (изолейцином); 2 пятна не идентифицированы. Возможно, что в препарате есть и пептиды, совпадающие по положению со свидетелями. Если экстракт содержит много белка и малое количество аминокислот, то гидролизат, напротив, содержит следы белка и много продуктов его распада, главным образом аминокислот, состав которых близок к таковому экстракта. Нуклеиновые кислоты содержатся в экстракте, их нет в гидролизате. Поскольку гидролизат не восстанавливает, а гомогенат мышц восстанавливает регенерационную способность облученных конечностей, можно предполагать, что активным началом в препаратах должны быть белки и, возможно, также нуклеиновые кислоты. Необходимо дальнейшее исследование вопроса, какие ткани, каких органов и какие фракции тканевых экстрактов могут восстанавливать подавленную способность репаративной регенерации облученных органов у животных.

## Выводы

1. Обработка аксолотлей гомогенатами, приготовленными из мышц конечностей аксолотлей и особенно крыс, приводит к полному восстановлению регенерационной способности облученных конечностей.

2. Для восстановления регенерационной способности облученных органов, по-видимому, необходимо участие нативных белков и, возможно, нуклеиновых кислот необлученных тканей.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
11 XI 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. G. Butler, J. Exp. Zool., 65, 27 (1933). <sup>2</sup> М. А. Воронцова, Л. Д. Лиознер, Тр. Инст. эксп. морфол., 5, 101 (1936). <sup>3</sup> А. А. Заварзин, Г. С. Стрелин, Вестн. рентгенол. и радиол., 6, 183 (1928). <sup>4</sup> Л. Д. Лиознер, Бюлл. эксп. биол. мед., 12, № 3—4 (1941). <sup>5</sup> Е. Я. Личко, Тр. Лаб. эксп. зоол. и морфол. животных, 3, 101 (1934). <sup>6</sup> Л. В. Полежаев, Тр. Инст. цитол., гистол. и эмбриол., 2, № 1 (1948). <sup>7</sup> Л. В. Полежаев, ДАН, 107, 481 (1956). <sup>8</sup> Л. В. Полежаев, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5, 556 (1957). <sup>9</sup> Л. В. Полежаев, ДАН, 120, 212 (1958). <sup>10</sup> Л. В. Полежаев, Л. В. Ахабадзе, Н. А. Захарова, В. Л. Мантьева, ДАН, 119, 1039 (1958). <sup>11</sup> Е. Ч. Пухальская, Бюлл. эксп. биол. и мед., 1, 121 (1940). <sup>12</sup> Л. К. Романова, Бюлл. эксп. биол. и мед., 22, 99 (1957). <sup>13</sup> F. Rose, H. Quastler, S. M. Rose, Sciences, 122, 1018 (1955). <sup>14</sup> В. Ф. Сидоров, ДАН, 68, 973 (1949). <sup>15</sup> В. Ф. Сидорова, ДАН, 81, 297 (1951). <sup>16</sup> C. S. Thornto, J. Exp. Zool., 89, 375 (1942). <sup>17</sup> Г. Д. Туманишвили, К. М. Джандиери, И. К. Сванидзе, ДАН, 107, 182 (1956). <sup>18</sup> Э. Е. Уманский, Биожурн., 6, 757 (1937).

О НЕКОТОРЫХ РАЗЛИЧИЯХ РАЗДРАЖИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА  
В КОРЕ ПРИ ПИЩЕВЫХ И ОБОРОНИТЕЛЬНЫХ УСЛОВНЫХ  
РЕФЛЕКСАХ

(Представлено академиком К. М. Быковым 30 III 1959)

При одновременном или последовательном применении разнородных условных раздражителей Конради<sup>(2)</sup>, Синкевич<sup>(3)</sup>, Вацура<sup>(1)</sup>, Преображенская<sup>(4)</sup> наблюдали самые разнообразные взаимодействия между условными рефлексами. Одни авторы<sup>(2, 5)</sup> и др.) считают, что характер взаимодействия разнородных условных рефлексов зависит от взаимоотношений соответствующих подкорковых центров, другие<sup>(1)</sup>, кроме того, указывают и на значение

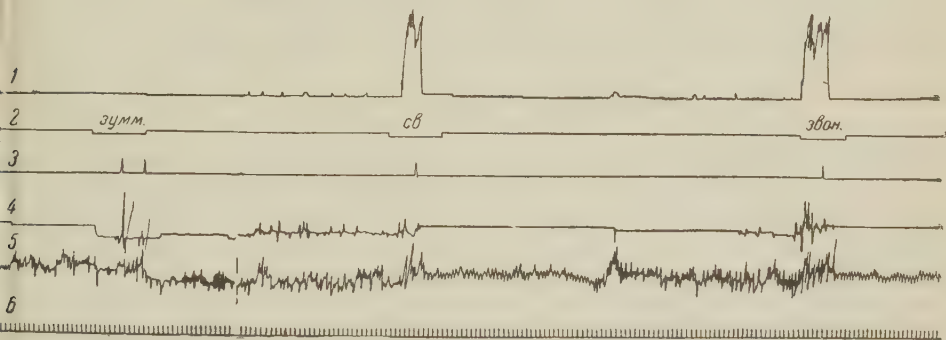


Рис. 1

силы и места применения условного раздражителя. Возникает вопрос, имеет ли значение характер безусловного подкрепления во взаимоотношениях разнородных условных рефлексов.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные по изучению некоторых свойств раздражительного процесса, вызванного в коре разноподкрепляемыми условными раздражителями.

Опыты были проведены на 10 белых крысах с выработанными пищевыми и оборонительными двигательными условными рефлексам в камере И. И. Котляревского.

Пищевой условный рефлекс выражался в том, что на звонок и на свет последующим подкармливанием хлебным шариком животное отвечало толканием головой заслонки. Оборонительный условный рефлекс вырабатывался путем сочетания зуммера с раздражением лапок животного электрическим током (35 в), подаваемым через металлические пластинки на передней половине пола камеры. Условная оборонительная реакция выражалась в переходе животного из передней половины камеры в заднюю.

Как видно на кимограмме одного из опытов (рис. 1) \*, оборонительный условный рефлекс характеризовался отчетливым спадом линии актограммы и урежением дыхания; при подкреплении током животное подскакивало, что отражено на актограмме в виде резкого взмаха. При действии пищевого условного раздражителя линия заслонки круто поднималась, актограмма

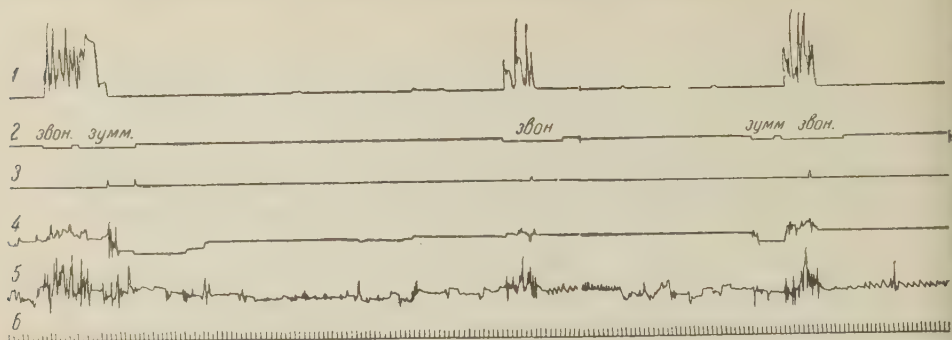


Рис. 2

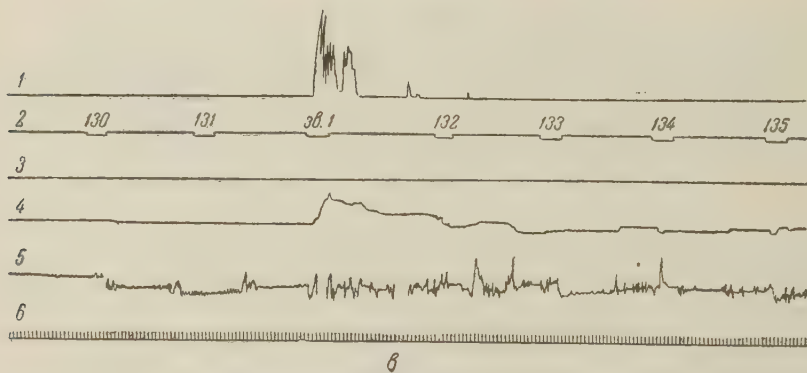
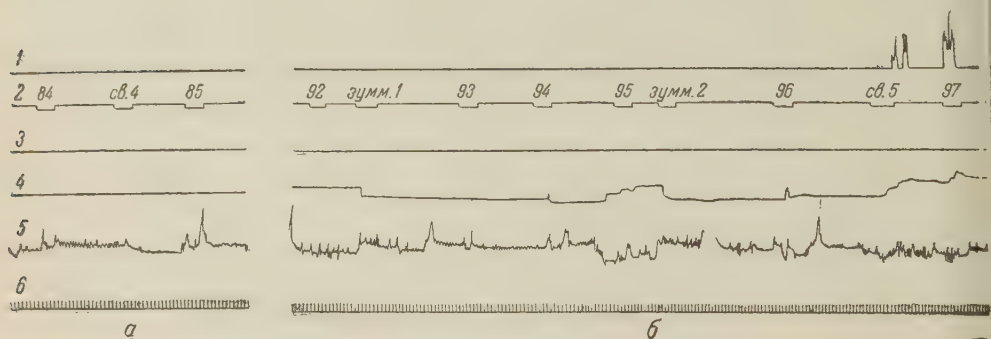


Рис. 3

давала частые взмахи на верхнем уровне, значительно увеличивалась амплитуда дыхательных движений. Таким образом, условнорефлекторные изменения актограммы и пневмограммы при действии оборонительного условного раздражителя резко отличались от тех же показателей при пищевых условных рефлексах.

После выработки условных рефлексов были проведены специальные пробы, которые показали следующее.

\* На рис. 1—4 — 1 — двигательный пищевой условный рефлекс; 2 — условный раздражитель, 3 — подкрепление (один штрих — пищевое, два штриха — электрооборонительное), 4 — актограмма, 5 — пневмограмма, 6 — отметка времени (1 сек.).



При подстановке оборонительного условного раздражителя под пищевой сигнал (рис. 3) раздражительный процесс, возникавший в ответ на действие последнего, в подавляющем большинстве случаев тормозил оборонительную условную реакцию по механизму отрицательной индукции. Значительно реже наблюдалась иррадиация раздражительного процесса на пункты, куда адресовался сигнал оборонительной реакции.

При подстановке пищевого раздражителя под оборонительный (рис. 2) вызванная последним реакция не препятствовала проявлению пищевого условного рефлекса.

Непосредственное следование друг за другом двух пищевых условных раздражителей приводило к отрицательной индукции или суммации раздражений.

Различия раздражительного процесса при разнородных условных рефлексах отчетливо проявились также в пробах с угашением. При угашении пищевой реакции на звонок мы добились и угашения пищевого условного

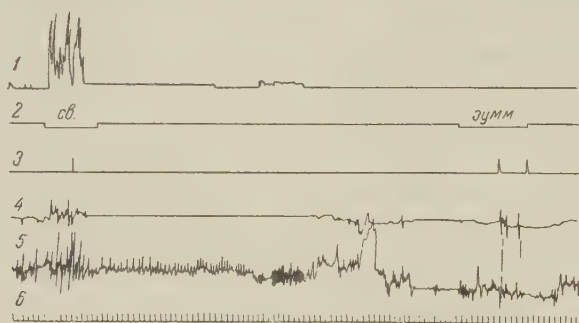


Рис. 4

рефлекса на свет (рис. 3  $\alpha^*$ ), после чего испытывали действие оборонительного зуммера. Глубокое угашение пищевого условного рефлекса на звуковой раздражитель, когда тормозный процесс охватывал его дыхательный компонент и иррадиировал на зрительный анализатор, не затрагивало того пункта коры, куда адресовался оборонительный звуковой условный раздражитель (рис. 3 б). Иначе говоря, торможение, которое возникало в слуховом анализаторе и оттуда по мере углубления распространялось на зрительный анализатор, как бы обходило те корковые клетки в слуховом же анализаторе, которые были связаны с сигналом оборонительной реакции. Та же картина, но по отношению к пищевому условному рефлексу, наблюдалась при угашении оборонительной условной реакции (рис. 3 в).

Следует отметить, что раздражительный процесс в зависимости от того, каким из разнородных условных раздражителей он вызывался, оказывал различное влияние на последующее течение угасательного торможения. Пищевая условная реакция вызывала растормаживание угашенного оборонительного рефлекса, в то время как раздражительный процесс, возникший в ответ на оборонительный сигнал, не влиял на ход угашения пищевой условной реакции, хотя и снижал интенсивность торможения. В опытах с более глубоким угасательным торможением с места тормозились и однородные, и разнородные условные рефлексы.

В следующей пробе испытывалось действие аминазина на устойчивость раздражительных процессов. Определенная доза аминазина (0,1 мг/кг) через 40 мин.— 1 час после введения затормаживала оборонительные условные рефлексы и не влияла на пищевые (рис. 4). Следует отметить, что

\* На рис. 3 числа на кривой 2 указывают на порядковый номер угашаемого раздражителя.

указанная доза, по данным Макокиной (<sup>3</sup>), не оказывала влияния на безусловную электрооборонительную реакцию крыс. Таким образом, раздражительный процесс, вызванный оборонительным сигналом, оказался менее устойчивым к действию аминазина, чем пищевой.

Как нам кажется, полученные результаты не зависели от преобладания одного безусловного центра над другим, а также от силы условных раздражителей.

В наших опытах и пищевые, и оборонительные условные рефлексы были отчетливо выражены; описанные закономерности в пробах с подстановкой были получены как в обычных опытах, так и при некотором насыщении или усилении электрокожного раздражения. Испытываемые звуковые пищевые и оборонительные условные раздражители были примерно одинаковой громкости.

Подытоживая полученные нами экспериментальные данные, можно полагать, что некоторые свойства раздражительного процесса, возникающего, в коре больших полушарий в ответ на действие условного раздражителя, помимо силы условного и безусловного раздражений могут зависеть и от той безусловнорефлекторной деятельности, с которой связан данный сигнал.

Институт высшей нервной деятельности  
Академии наук СССР

Поступило  
28 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. Г. Вацуро, Тр. Инст. эволюцион. физиол. и патол. высш. нервной деят., 1, 87 (1947). <sup>2</sup> Г. П. Конради, Тр. 3-го Всесоюзн. съезда физиологов, 1928, стр. 66. <sup>3</sup> С. М. Макокина, Научн. конфер. по вопросам эксп. патофизиол. и терапии высш. нервн. деят. животных, Тезисы, М., 1957, стр. 71. <sup>4</sup> Л. А. Преображенская, Тезисы конфер. по итогам научно-иссл. работы за 1957 г., М., 1958, стр. 62. <sup>5</sup> З. Л. Синкевич, Основные механизмы условно-рефлекторной деятельности ребенка, сборн. 2. М., 1930, стр. 71.

Академик АН АрмССР Х. С. КОШТОЯНЦ и Н. Н. КОКИНА

**О ВЛИЯНИИ БЕТА-АЛАНИНА И ГАММА-АМИНОМАСЛЯНОЙ  
КИСЛОТЫ НА ПЕРИОДИЧЕСКУЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ  
АКТИВНОСТЬ БЕЗНЕРВНЫХ ОРГАНИЗМОВ (ИНФУЗОРИЙ)**

За последние 3 года особенно интенсивно идут поиски в направлении выяснения участия некоторых аминокислот в осуществлении процессов возбуждения и торможения. В отношении процессов торможения в синапсах центральной нервной системы особенно эффективными оказались  $\beta$ -аланин и  $\gamma$ -аминомасляная кислота (<sup>1-4</sup>). Эти вещества, как предполагают, вызывая состояние гиперполяризации, тем самым оказывают угнетающее влияние, выявляемое в угнетении ритмической электрической активности разных элементов центральной и периферической нервной системы (синапсы центральной нервной системы позвоночных, рецепторы растяжения ракообразных и др.).

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования влияния  $\beta$ -аланина и  $\gamma$ -аминомасляной кислоты на ритмическую электрическую активность безнервных организмов (инфузорий). Эти опыты явились дальнейшим развитием наших поисков химической обусловленности ритмической электрической активности этих организмов (<sup>5</sup>).

**Методика.** Опыты проводились на паразитической инфузории *Opalina napa* при помощи техники микроэлектродного отведения ритмической биоэлектрической активности этих инфузорий, по методике, описанной нами ранее (<sup>5</sup>).

Исследуемые растворы  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланина и  $\gamma$ -аминомасляной кислоты готовились на применявшемся нами в качестве среды для инфузорий солевом растворе. Хлористый натрий этого солевого раствора замещался аланином или аминомасляной кислотой в соотношениях — исследуемое вещество : NaCl равных 1 : 3, 1 : 1; 3 : 1; 4 : 0.

Равнозначными при замещении считались количества веществ, создающие равное осмотическое давление. Таким образом, все растворы были изотоничны солевой среде. Концентрации аланина и аминомасляной кислоты в растворах были: 0,054; 0,11; 0,16 и 0,22 мол/л.

Растворы названных веществ вносились в среду, окружающую клетку, после записи фоновой биоэлектрической активности. Для контроля возможного механического раздражения клетки при внесении испытуемого раствора в окружающую ее среду предварительно регистрировался эффект внесения самого солевого раствора среды в количествах, соответствующих испытуемому раствору.

**Результаты.** Наши опыты показали, что раствор  $\beta$ -аланина в концентрациях 0,11; 0,16 и 0,22 мол/л моментально тормозит биоэлектрическую активность клетки; при этом потенциал, достигнув своей максимальной величины, остается постоянным. Длительность торможения (1—5 мин.) зависела от концентрации  $\beta$ -аланина и от чувствительности к нему инфузории (рис. 1).

Известно, что периодическая биоэлектрическая активность опалины связана с изменением рисунка метахронной волны ресничек (<sup>6</sup>). Переход от



одного уровня потенциала к другому обеспечивает смену рисунка волны и поворот клетки на определенный угол. Наши наблюдения за поведением клетки в период торможения, вызванного  $\beta$ -аланином, показали, что частота и скорость биения ресничек остаются нормальными, однако клетка сохраняет постоянный рисунок волны, что вызывает переход ее из обычного колебательного движения во вращательное.

Клетка инфузории выходит из состояния торможения самостоятельно, без отмывки раствора  $\beta$ -аланина. Амплитуда вновь появляющихся биоэлектрических колебаний обычно выше нормы. Отмывка растворов  $\beta$ -аланина в таких случаях приводит к уменьшению амплитуды колебаний.

Действие  $\beta$ -аланина резко противоположно действию  $\alpha$ -аланина: первая фаза действия последнего вещества выражается в резком учащении периодов электрической активности, длящемся 1—3 мин. Затем периодическая электрическая активность либо возвращается к норме, либо остается несколько учащенной; при этом  $\alpha$ -аланин действует лишь в высоких концентрациях.

Полученные результаты позволяют предположить, что  $\beta$ -аланин обладает специфическим влиянием на мембранный потенциал одноклеточного безнервного организма, вызывая остановку периодических колебаний его величины на максимуме, т. е. вызывает состояние гиперполяризации.

Наши опыты показали также, что и  $\gamma$ -аминомасляная кислота оказывает резко угнетающее влияние на ритмическую биоэлектрическую активность опалины (рис. 2). Однако характер действия  $\gamma$ -аминомасляной кислоты в концентрациях, соответствующих концентрации  $\beta$ -аланина, заметно отличается от действия  $\beta$ -аланина по ряду признаков, а именно: 1) тормозящее действие  $\gamma$ -аминомасляной кислоты в этих концентрациях наступает через несколько минут (15—20 мин.), в то время как действие  $\beta$ -аланина проявляется мгновенно; 2) под влиянием  $\gamma$ -аминомасляной кислоты наступает длительное угнетение ритмической электрической активности, которая восстанавливается лишь в результате отмывки вещества, в то время как эффект действия  $\beta$ -аланина является кратковременным и ритмическая электрическая активность восстанавливается без отмывки вещества. В некоторых случаях, когда вслед за действием  $\gamma$ -аминомасляной кислоты наблюдается фаза быстро наступающего угнетения биоэлектрической активности, это угнетение, во-первых, очень кратковременно и, во-вторых, состояние клетки в этот момент резко отличается от такового при действии  $\beta$ -аланина.



Рис. 1. Влияние  $\beta$ -аланина на ритмическую электрическую активность инфузории *Opalina gaganitzi*. Восстановление активности после торможения происходит без отмывки аминокислоты. Сверху вниз: колебания мембранного потенциала, отметка времени (1 сек.); стрелка указывает момент введения вещества в среду

На основании другой серии наших опытов мы можем отметить, что, так же как и  $\gamma$ -аминомасляная кислота, эффект угнетения периодических колебаний потенциала опалины вызывают антихолинэстеразные вещества и 2,4-динитрофенол<sup>(5)</sup>, однако характер угнетения, вызываемый тремя названными веществами, разный.

Из приведенных нами данных вытекает, что характер действия  $\beta$ -аланина и  $\gamma$ -аминомасляной кислоты на ритмическую электрическую активность опалины различен, в то время как по описанию ряда исследова-

телей (<sup>4</sup>) эти вещества оказывают близкое действие на синапсы нервной системы.

Наличие угнетающего влияния  $\beta$ -аланина и  $\gamma$ -аминомасляной кислоты на ритмическую электрическую активность инфузорий, так же как это имеет место в отношении электрической активности нервных элементов, указывает на некоторые физиологические свойства, общие одноклеточным

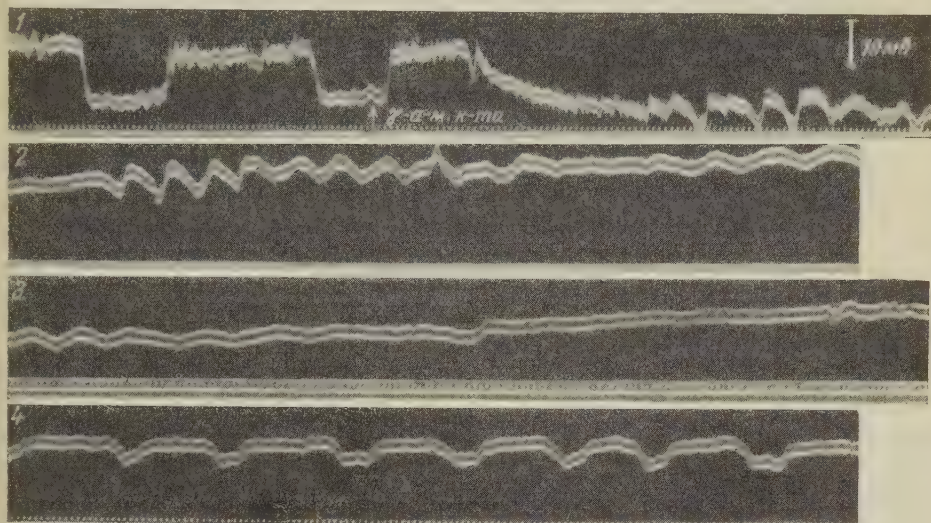


Рис. 2. Последовательные фазы (1—3) тормозящего действия  $\gamma$ -аминомасляной кислоты на ритмическую электрическую активность инфузории *Opalina ranarum*; 4 — восстановление ритмической активности после долгой отмывки аминокислоты. Обозначения те же, что на рис. 1

безнервным организмам и клеточным структурам элементов нервной системы.

По-видимому, этим общим является действие названных веществ на мембранные структуры и обмен веществ клетки с вытекающими отсюда последствиями для процессов биоэлектрической активности. Этот наш вывод совпадает с выводами недавно опубликованных работ, посвященных выяснению способа действия  $\beta$ -аланина и  $\gamma$ -аминомасляной кислоты на элементы нервной системы позвоночных (<sup>7</sup>) и беспозвоночных животных (<sup>8</sup>).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. Hayashi, K. Nagai, XX-th Internat. Physiol. Congr., 1956, p. 410.
- <sup>2</sup> Т. Hayashi, Chemical physiology of excitation in muscle and nerve, Tokyo, 1956.
- <sup>3</sup> A. Bazemore, K. A. C. Elliot, E. Florey, Nature, 178, 1052 (1956).
- <sup>4</sup> Н. Grundfest, Federat. Proc., 17, 1006 (1958). <sup>5</sup> X. C. Коштоянц, Н. Н. Коккина, Биофизика, 3, 422 (1958). <sup>6</sup> Н. Kinoshita, Fac. Sci. Univ. Tokyo, 7, 1 (1954).
- <sup>7</sup> D. R. Curtis, I. W. Phyllis, I. C. Walkins, J. Physiol., 146, 185 (1959).
- <sup>8</sup> S. W. Kuffler, Ch. Edwards, J. Neurophysiol., 21, 589 (1958).



Б. Н. МАНУХИН

## ВЛИЯНИЕ МОЧЕВИНЫ НА АДРЕНАЛИНОВЫЙ ЭФФЕКТ СЕРДЦА И СОСУДОВ

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 6 IV 1959)

Изучение влияния продуктов обмена веществ на физиологические процессы имеет большое значение для решения вопроса об их регуляторных механизмах. В этом отношении определенный интерес представляет один из основных конечных продуктов белкового обмена — мочевины.

Мочевина содержится в крови млекопитающих и амфибий в количестве 20—40 мг-%. При некоторых патологических и экспериментальных условиях ее содержание в крови может превышать 1000 мг-%. Несмотря на то, что мочевины в значительном количестве содержится в крови и тканях животных, ее влияние на физиологические процессы изучено недостаточно.

Работами Х. С. Коштоянца с сотр. <sup>(1)</sup> установлено влияние мочевины на процессы нервной регуляции и мышечной активности. Найдено, что под влиянием мочевины восстанавливается угнетенная хлористым кадмием реакция актомиозиновой нити на АТФ. Изолированное сердце лягушки, остановленное тиоловым ядом, снова начинает работу при действии 1% раствора мочевины <sup>(2)</sup>. Под ее воздействием восстанавливается сокращение утомленной портняжной мышцы лягушки в ответ на не прямое раздражение <sup>(3)</sup>. Сходное влияние 1% раствор мочевины оказывает на чувствительность сердца лягушки к действию блуждающего нерва. Эффект «ускользания» от влияния блуждающего нерва отсутствует при введении в перфузат 1% раствора мочевины, и сердце начинает повторно отвечать остановкой на раздражение нерва <sup>(4)</sup>.

Приведенные данные показывают значительное влияние мочевины на ряд физиологических процессов, зависящих, в частности, от реактивных сульфгидрильных групп. При выяснении механизма этого влияния было установлено <sup>(5, 6)</sup>, что мочевины в концентрации, не денатурирующей белок, повышает реактивность (окисляемость) сульфгидрильных групп низкомолекулярных тиоловых соединений и ферментов. Такое повышение реактивности сульфгидрильных групп ткани ведет к определенным изменениям интенсивности физиологических процессов.

Настоящая работа была проведена для экспериментальной проверки приведенного заключения в условиях изолированных органов и систем. С этой целью исследовали действие мочевины (0,33 м) на адренергический эффект. Опыты проводили на изолированных сердце и сосудах лягушки.

Готовили препарат перфузируемого по Штраубу сердца лягушки с сохраненной симпатической иннервацией. Участок симпатической цепочки раздражали с помощью платиновых электродов током от вторичной цепи индукционной катушки. Получали эффект от раздражения симпатического нерва или введения адреналина, затем рингеровский раствор в канюле заменяли на изотонический 1% раствор мочевины на рингеровском растворе и снова раздражали симпатический нерв или вводили адреналин. После опыта отмывали сердце от раствора мочевины и проводили контрольное определение величины инотропной реакции.



Введение в перфузат мочевины вызывало временное усиление работы сердца. При раздражении симпатического нерва на фоне перфузии сердца раствором с мочевиной положительный инотропный эффект отсутствовал

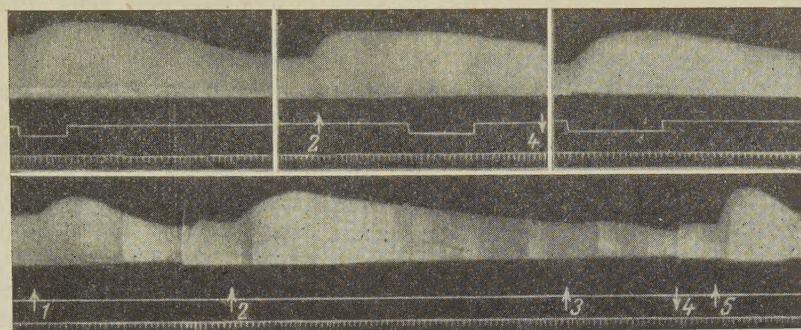


Рис. 1. Влияние мочевины на симпатический (а) и адреналиновый (б) эффекты сердца лягушки. 1, 3, 5 — введение в сердце адреналина; 2, 4 — начало и конец перфузии сердца раствором с мочевиной. Сверху вниз: амплитуда сердечных сокращений, отметка раздражений, отметка времени (5 сек.)

или был значительно ослаблен. Замена раствора с мочевиной чистым рингеровским раствором всегда вела к восстановлению первоначальной инотропной реакции (рис. 1а). Сходное угнетающее влияние мочевины оказывала на адреналиновый эффект изолированного сердца (1б), в этом случае замена раствора с мочевиной на чистый рингеровский раствор также приводила к восстановлению исходной реакции. Аналогичное действие мочевины оказывала на положительный инотропный эффект хлористого кальция на сердце лягушки.

Возможно, что под влиянием мочевины либо происходит ускоренное разрушение адреналина в сердце лягушки, либо возникают какие-то продукты обмена сердечной ткани или адреналина, препятствующие проявлению соответствующего эффекта, или, наконец, мочевины оказывает прямое угнетающее действие на реакцию эффекторного органа.

Опыты по выяснению скорости окисления адреналина в присутствии мочевины в рингеровском растворе не показали заметного влияния мочевины на инактивацию адреналина. Затем определяли скорость разрушения адреналина в сердце лягушки в присутствии мочевины. С этой целью исследовали количество активного адреналина в перфузате работающего сердца лягушки в течение опыта. Количество активного адреналина определяли по реакции кровяного давления кролика. На рис. 2 приведена кимограмма одного такого опыта, из которого видно, что на фоне мочевины адреналин остается в сердце в активном состоянии, несмотря на отсутствие положительного инотропного эффекта. Таким образом, отсутствие адреналино-

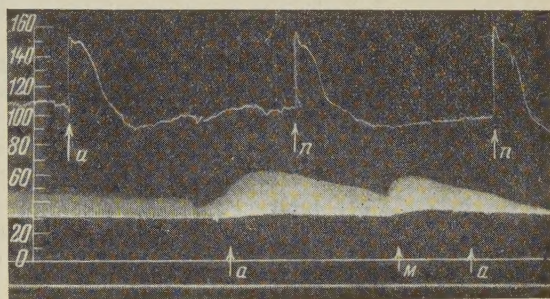


Рис. 2. Влияние мочевины на активность адреналина в работающем сердце лягушки. а — введение адреналина в вену кролика (верхний ряд) и в сердце лягушки (нижний ряд), n — взятие перфузата из сердца лягушки и введение в вену кролика, м — замена рингеровского раствора в сердце лягушки на раствор с мочевиной. Сверху вниз: уровень кровяного давления кролика, амплитуда сердечных сокращений сердца лягушки, отметка времени (5 сек.)



вого эффекта сердца лягушки на фоне мочевины не связано с быстрым разрушением адреналина.

В следующей серии опытов выясняли возможность угнетающего действия продуктов обмена сердечной мышцы или адреналина, возникающих в присутствии мочевины. Для этого раздражали симпатический нерв при «проточной» перфузии сердца

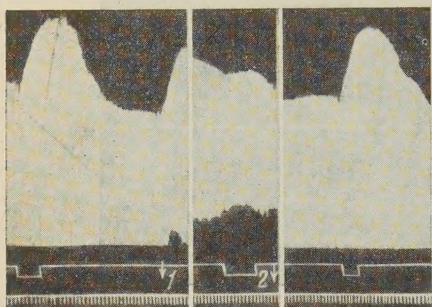


Рис. 3. Влияние мочевины на симпатический эффект сердца лягушки при «проточной» перфузии. 1 — перфузия сердца рингеровским раствором с мочевиной, 2 — то же чистым рингеровским раствором. Значение кривых то же, что и на рис. 1

точной» перфузии сердца вначале чистым рингеровским раствором, затем раствором с мочевиной и снова рингеровским раствором. Считали, что при таком способе перфузии возникающие продукты обмена будут в значительной степени удаляться с перфузатом и их действие будет снято. На кимограмме опыта (рис. 3) видно, что при замене рингеровского раствора раствором с мочевиной сердце не давало положительного инотропного ответа на раздражение симпатического нерва. Замена раствора с мочевиной чистым рингеровским раствором восстанавливала инотропную реакцию сердца на стимуляцию симпатического нерва. Эти опыты показали, что угнетающее действие мочевины на симпатический эффект не связано с образованием и накоплением в перфузате ка-

ких-либо продуктов обмена адреналина или сердечной мышцы.

Из результатов приведенных опытов можно заключить, что угнетающее действие мочевины на симпатико-адреналиновый эффект сердца лягушки зависит от прямого угнетающего действия мочевины на эффекторную систему.

В специальной серии опытов мы провели исследование влияния мочевины на чувствительность сосудистой системы лягушки к действию адреналина. Опыты проводили на препарате Левен-Тренделенбурга; в брюшную аорту лягушки вводили канюлю, через которую перфузионная жидкость под постоянным давлением поступала в сосуды задних конечностей. Величину просвета сосудов определяли по количеству жидкости, прошедшей через препарат за 1 мин. Перфузию проводили 0,5% рингеровским раствором и 1,0% изотоническими растворами мочевины на рингеровском растворе.

В табл. 1 приведены результаты опытов, в которых для перфузии использовали 0,5% раствор мочевины. Реакцию сосудов на адреналин определяли по количеству жидкости, прошедшей через препарат за 1 мин. на высоте действия адреналина, т. е. когда сосуды максимально сжаты. При этом учитывали только изменение просвета сосудов по сравнению с фоном. За 100% принимали относительную величину силы действия адреналина на фоне чистого рингеровского раствора.

Из результатов опытов, приведенных в табл. 1, видно, что при перфузии 0,5% раствором мочевины в течение 10—40 мин. реакция сосудов на адреналин усиливалась и превосходила контрольную в несколько раз. Полностью результаты одного такого опыта приведены в виде графика на рис. 4. Перфузия сосудов 0,5% раствором мочевины свыше 60 мин. вызывала снижение

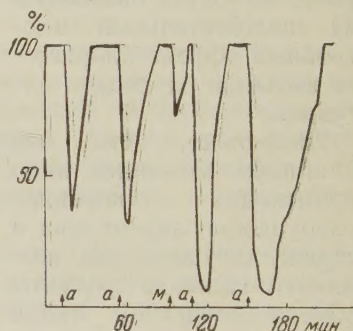


Рис. 4. Влияние мочевины на адреналиновый эффект сосудов лягушки: а — введение в перфузат адреналина, м — начало перфузии раствором с мочевиной



реакции на адреналин. Мочевина в виде 1% раствора уже через 10—20 мин. перфузии вызывала снижение реакции сосудов на адреналин на 30—65%.

Опыты с перфузией сосудов лягушки показали, что 0,5% раствор мочевины при кратковременном воздействии повышает реакцию сосудов на адреналин, а при длительном — угнетает, в то время как 1% раствор мочевины угнетает реакцию сосудов на адреналин даже при кратковременном воздействии.

Таблица 1

Влияние 0,5% раствора мочевины на реакцию сосудов на адреналин

| №№<br>п. п. | Ток жидкости через<br>сосуды при действии<br>адреналина, капель<br>в мин. |                                 | Время<br>действия<br>мочевины,<br>мин. | Действие<br>адренали-<br>на в опыте,<br>% к контр. |
|-------------|---|---------------------------------|--|--|
|             | контроль—<br>до мочеви-<br>ны   | опыт — на<br>фоне мо-<br>чевины |  |  |
| 1           | 43  | 4                               | 10                                     | 1100   |
| 2           | 26  | 20                              | 10                                     | 130  |
| 3           | 37  | 34                              | 10                                     | 106  |
| 4           | 600   | 240                             | 15                                     | 250  |
| 5           | 300   | 150                             | 16                                     | 200  |
| 6           | 40  | 17                              | 28                                     | 235  |
| 7           | 600   | 200                             | 35                                     | 300  |
| 8           | 43  | 3                               | 40                                     | 1430   |
| 9           | 300   | 150                             | 40                                     | 200  |

В опытах на сердце и сосудах лягушки установлено, что существует четко выраженное влияние мочевины на действие адреналина и симпатического нерва. Это действие мочевины на сердце и сосуды не всегда совпадало. Так, 1% раствор мочевины снижал эффект адреналина на сердце и на сосуды. Мочевина в виде 0,5% раствора не оказывала заметного влияния на симпатико-адреналиновый эффект на сердце лягушки, но значительно усиливала действие адреналина на сосуды.

При объяснении механизма действия мочевины на величину симпатико-адреналиновой реакции мы исходили из установленного ранее <sup>(5,6)</sup> факта, что под влиянием мочевины (0,33 м) происходит повышение окисляемости (реактивности лабильности) сульфгидрильных групп небелковых тиоловых соединений и ферментов. По-видимому, повышение окисляемости —SH-групп под влиянием 1% раствора мочевины быстро приводит к некоторому дефициту реактивных сульфгидрильных групп, что снижает интенсивность эффекторного процесса. Действие 0,5% раствора мочевины более мягко, и поэтому длительное время сохраняется достаточное количество сульфгидрильных групп с повышенной реактивностью, что дает продолжительный эффект усиления адреналиновой реакции.

Институт морфологии животных  
им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
6 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Х. С. Коштойаңц, Белковые тела, обмен веществ и нервная регуляция, Изд. АН СССР, 1951. <sup>2</sup> Т. М. Турпаев, Биохимия, 16, 611 (1951). <sup>3</sup> Х. С. Коштойаңц, ДАН, 72, 981 (1950). <sup>4</sup> Х. С. Коштойаңц, К. С. Логунова, ДАН, 73, 429 (1950). <sup>5</sup> Б. Н. Манухин, Биохимия, 21, 2, 231 (1956). <sup>6</sup> Б. Н. Манухин, Биохимия, 23, 2, 225 (1958).



